JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

A. v. BAEYER, O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE UND J. THIELE.

BAND **402.**

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1914.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 402. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mitteilung aus dem technisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Charlottenburg:

Lesser, Rudolf, Über die Methylnaphthaline 1

Mitteilungen aus dem chemischen Institut des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.:

Freund, Martin, und Karl Fleischer, Synthese höherer Indandione. [Dritte Abhandlung.] 51

Dieselben, Über eine synthetische Bildungsweise des Pyrens 77

Mitteilung aus dem allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen:

Borsche, W., und H. Bahr, Über Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der Chloratome im 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol und ihre Deutung: ein experimenteller Beweis für die Kekulésche Benzolformel 81

Zweites Heft.

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg:

Knoevenagel, E., Zur Kenntnis der Acetylierung organischer Verbindungen 111

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Basel:

Rupe, H., Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen [VII. Abhandlung.] 149

Digitized by Google

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität zu Leipzig:

Stobbe, Hans, und Curt Schönburg, Beweise für die chemische Isomerie der Allo- und Isozimtsäuren . . . 187

Drittes Heft.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg:

Fries, K., W. Groß-Selbeck und O. Wicke, Über o-Pseudobromide des Thymols und des o-Isopropylphenols und ihre Umwandlung in Cumaranderivate. [Zweite Mitteilung] 261

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität zu Kopenhagen:

Biilmann, Einar, und E. Höst Madsen, Studien über organische Thiosäuren V. Über die Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf Brommalonsäuren 331

Aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.

Lipp, P., Über Nitrocamphen II. Neue Übergänge zwischen Champhen- und Camphanreihe 343

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Berlin.

Fischer, Emil, Alice Rohde, Fritz Brauns, Verwandlungen des Äthylisopropylcyanessigesters und der Äthylisopropylmalonaminsäure 364

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

402. Band.

Über die Methylnaphthaline;

von *Rudolf Lesser.*

[Mitteilung aus dem technisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Charlottenburg.]

(Eingelaufen am 17. Oktober 1913.)

Die Methylnaphthaline sind wohl mit Rücksicht auf ihre schwierige Isolierung aus dem Steinkohlenteeröl nur wenig untersucht worden, während über die Konstitution der daraus dargestellten Verbindungen überhaupt nichts bekannt ist. Seitdem sie indessen technisch[1]) dargestellt werden und in großer Reinheit in den Handel kommen, schien es geboten, auch mit Rücksicht auf ihre eventuelle technische Verwendung diese Lücke in unseren Kenntnissen auszufüllen. Das wenige, was bisher über ihre Derivate veröffentlicht worden ist, findet sich im Beilstein II, 217 ff. zusammengestellt und knüpft sich hauptsächlich an die Namen von Fittig[2]), Reingruber[3]), K. E. Schulze[4]), Scherler[5]) und Wendt[6]). In der vorliegenden Arbeit sind zunächst die Nitrierungsprodukte der beiden Methylnaphthaline und die daraus

[1]) Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. Duisburg-Meiderich.
[2]) Diese Annalen **155**, 114 (1870).
[3]) Diese Annalen **206**, 367 (1881).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 842, 1527 (1884).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3921 (1891).
[6]) Journ. prakt. Chem. [2] **46**, 317 (1892).

Digitized by Google

entstehenden Verbindungen näher untersucht und ihre Konstitution festgestellt worden.[1])

Ein Nitro-α-methylnaphthalin hat Scherler[2]) durch Nitrieren von α-Methylnaphthalin in Eisessig dargestellt und als eine unter 27 mm Druck bei 194—195° siedende, bis — 21° nicht erstarrende hellgelbe Flüssigkeit beschrieben. Entgegen dieser Angabe wurde gefunden, daß bei der Nitrierung des α-Methylnaphthalins in Eisessig unter mannigfach abgeänderten Versuchsbedingungen in überwiegender Menge ein festes Nitro-α-methylnaphthalin vom Schmelzp. 71—72° entsteht, dessen Konstitution als *1,4-Nitromethylnaphthalin* durch die Identität der daraus durch Oxydation erhaltenen Säure mit der 1,4-Nitronaphthoesäure aufgeklärt wurde. Daneben bilden sich wahrscheinlich zwei Isomere, die indessen wegen der fast übereinstimmenden Siedepunkte sich weder untereinander noch vollständig von ersterem trennen ließen. Ebensowenig gelang eine Trennung der entsprechenden Basen, da auch diese gleiche oder sehr nahe liegende Siedepunkte zeigen, und nur durch fraktionierte Krystallisation ihrer Benzoylverbindungen konnte eine Zerlegung in drei Komponenten bewerkstelligt werden. Wegen der geringen Mengen, die bisher so erhalten wurden, erwies sich indessen die Reindarstellung der Basen und die genaue Feststellung ihrer Eigenschaften als undurchführbar. Beim Weiternitrieren des 1,4-Nitromethylnaphthalins entsteht sogleich ein Trinitromethylnaphthalin, wenigstens konnte eine Dinitroverbindung nicht gefaßt werden.

Das 1,4-Nitromethylnaphthalin geht bei der Reduktion

[1]) Eine kürzlich erschienene Arbeit von H. Schwarz: „Über Mono- und Dimethylnaphthaline im Steinkohlenteer", Dissert. d. Techn. Hochschule München 1913, erwähne ich nur, weil ihre Angaben, soweit sie auch die hier beschriebenen Verbindungen betreffen, sich fast ausnahmslos als falsch erwiesen haben und Konstitutionsbestimmungen nicht gelungen sind.

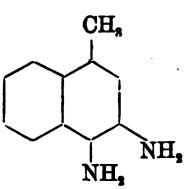
[2]) a. a. O.

Digitized by Google

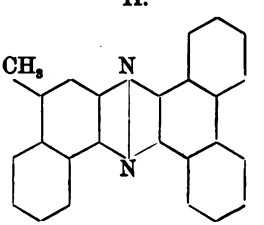
mit Zinnchlorür und Salzsäure in das *1,4-Aminomethylnaphthalin* vom Schmelzp. 51—52° und dieses über die Diazoverbindung in das entsprechende *Naphthol*, das bei 84—85° schmilzt, über. Die Base, von der eine Anzahl Derivate dargestellt wurden, gibt mit 2,4-Dinitrochlorbenzol und Pikrylchlorid die normalen Substitutionsprodukte.

Durch Kuppeln des 1,4-Aminomethylnaphthalins mit Diazobenzolsulfosäure und Reduktion des so gewonnenen Farbstoffs wurde das *3,4-Diamino-1-methylnaphthalin* (Formel I) erhalten, dessen Konstitution durch Darstellung des *Phenanthronaphthazins* (Formel II)

I.



II.



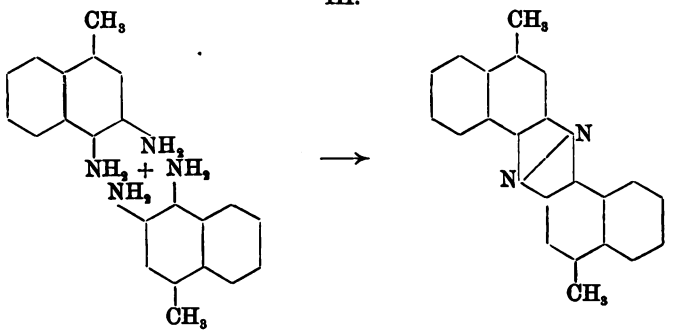
— durch Kondensation des Diamins mit Phenanthrenchinon — bewiesen wurde. Aus der Entstehung eines Orthodiamins ergab sich zugleich ein weiterer Beweis für den Eintritt der Nitro- bzw. Aminogruppe in Parastellung zum Methyl, da nur bei besetzter Parastellung Amine[1]) in Orthostellung kuppeln. Hierbei wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß bei der Reduktion neben dem Diamin in beträchtlicher — manchmal sogar überwiegender — Menge eine schwer lösliche, hochschmelzende Verbindung von ganz schwach basischem Charakter entsteht, die ihrem ganzen Verhalten und der Analyse nach nichts anderes wie das entsprechende *Dimethylnaphthazin* darstellt. Während das reine Diamin ganz beständig ist, spaltet es in unreinem Zustand — wie z. B. beim Verdunsten des ätherischen Auszugs des

[1]) Einige Ausnahmen von dieser Regel, die α-Naphthylaminsulfosäuren zeigen, können im vorliegenden Fall unerörtert bleiben.

Digitized by Google

Diamins beobachtet wurde — namentlich unter dem Einfluß von Alkalien leicht Ammoniak ab und geht unter gleichzeitiger Oxydation durch Kondensation zweier Moleküle in das Azin (Formel III) über.

III.



Eine ähnliche Beobachtung ist von Pschorr[1]) beim 9,10-Diaminophenanthren gemacht worden, das sich schon beim Stehen an feuchter Luft zum entsprechenden Azin kondensiert.

Die Nitrierung des β-Methylnaphthalins verläuft entsprechend den Angaben von Schulze[2]), indem zunächst ein Nitromethylnaphthalin vom Schmelzp. 81° entsteht, das durch weitere Einwirkung von Salpetersäure in eine Dinitroverbindung übergeführt wird. Neben dem festen Nitromethylnaphthalin werden noch anscheinend flüssige, bisher nicht näher untersuchte Isomere gebildet.

Die Ermittlung der Konstitution des festen Nitro-β-methylnaphthalins durch Oxydation zu einer Nitronaphthoesäure gelang trotz vieler darauf verwendeter Mühe nicht, da stets schmierige, nicht krystallisierbare Reaktionsprodukte erhalten wurden. Dafür konnte auf indirektem Wege einwandfrei seine Konstitution als *1-Nitro-2-methylnaphthalin* festgestellt werden.

Die Reduktion der Nitroverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure ergab nämlich das unerwartete Resultat,

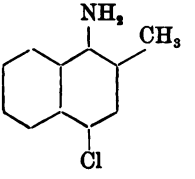
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2739 (1902).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 844 (1884).

Digitized by Google

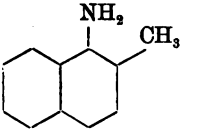
daß statt des Amino-β-methylnaphthalins eine chlorierte Base entstanden war. Pinnow[1]), der eine Reihe ähnlicher Beobachtungen zusammengestellt hat, findet die Ursache der chlorierenden Wirkung des Reduktionsmittels außer in der Reaktionstemperatur auch im Bau des Moleküls. Nach ihm soll der Nitrogruppe eine tertiäre Amino-, eine Alkoxy- oder eine Alkylgruppe benachbart sein. Schon daraus war zu schließen, daß die Nitrogruppe im vorliegenden Falle die dem Methyl benachbarte α-Stellung einnimmt und somit das Nitro-β-methylnaphthalin die Konstitution eines *1-Nitro-2-methylnaphthalins* (Formel IV) hat.

IV.

V.



VI.



Da das Chlor, soweit bis jetzt bekannt, stets in p-Stellung zur Amidogruppe eintritt, kommt dem *Chlor-amino-β-methylnaphthalin* die Formel V zu.

Einen ersten Beweis dafür lieferte der Versuch, die chlorierte Base mit Diazobenzolsulfosäure zu kuppeln, der negativ ausfiel und somit zeigte, daß sowohl die Ortho-, wie die Parastellung besetzt sind. In Übereinstimmung hiermit ergab die chlorfreie Base (Formel VI), die aus der Nitroverbindung durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure entsteht, mit Diazobenzolsulfosäure gekuppelt den normalen Azofarbstoff.

Bei der Darstellung von Derivaten wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß beide Basen, sowohl die chlorfreie, wie die chlorhaltige, mit 2,4-Dinitrochlorbenzol und Pikrylchlorid im Gegensatz zum 1,4-Aminomethylnaphthalin nur Additionsprodukte liefern, aus denen auf keine Weise Salzsäure abgespalten werden

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **63**, 352 (1901).

Digitized by Google

konnte. Die Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens wenigstens bei der chlorfreien Base war von vornherein nur im molekularen Bau der Verbindung, d. h. in dem Umstand, daß das mit der Amidogruppe verbundene Kohlenstoffatom zwischen zwei tertiären Kohlenstoffatomen liegt, zu suchen. Zur Entscheidung dieser Frage wurde anhangsweise das vizinale Xylidin ebenfalls auf sein Verhalten gegenüber 2,4-Dinitrochlorbenzol und Pikrylchlorid geprüft.

Ein Trinitrodimethyldiphenylamin aus Pikrylchlorid und vizinalem Xylidin war bereits von Busch und Pungs[1]) dargestellt worden, so daß das Pikrylchlorid eigentlich von vornherein aus dieser Untersuchung ausscheiden mußte. Indessen konnte auch hier eine Additionsverbindung dargestellt und in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Bamberger[2]) gezeigt werden, daß der Bildung von Substitutionsprodukten aus aromatischen Basen und Pikrylchlorid die von Additionsprodukten vorhergehe. Mit 2,4-Dinitrochlorbenzol reagiert das vizinale Xylidin ebenfalls *nur* unter Bildung eines Additionsproduktes, so daß es sich diesem Reagens gegenüber wie die beiden Basen aus Nitro-β-methylnaphthalin verhält. Hiernach darf es wohl berechtigt erscheinen die drei Basen in Parallele zu stellen, aus der Bildung von nur Additionsprodukten mit 2,4-Dinitrochlorbenzol eine analoge Konstitution zu folgern und der Aminogruppe in den Basen aus dem β-Methylnaphthalin und damit auch der Nitrogruppe im Nitro-β-methylnaphthalin die der Methylgruppe benachbarte α-Stellung anzuweisen. Die Berechtigung zu diesem Schluß wurde noch unzweifelhafter durch die Ähnlichkeit des vizinalen Xylenols mit dem über die Diazoverbindung aus der Base dargestellten Methylnaphthol (Formel VII) erwiesen.

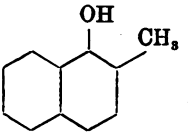
---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 79, 546 (1909).

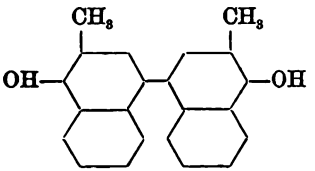
[2]) Bamberger u. Müller, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 102 (1900).

Digitized by Google

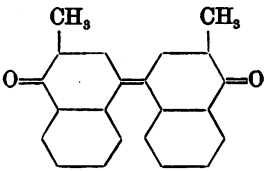
VII.



VIII.



IX.



Die Darstellung des Naphthols stieß anfangs auf unerwartete Schwierigkeiten, indem unter den verschiedensten Bedingungen vollständige Verharzung eintrat. Erst nachdem als Ursache dieses Verhaltens die leichte Oxydierbarkeit des gebildeten Naphthols erkannt und unter Anwendung eines kleinen Kunstgriffes die Zersetzung der Diazoverbindung in einer sauerstofffreien Atmosphäre vorgenommen wurde, gelang es das Naphthol rein zu erhalten.[1]) Neben dem Methylnaphthol entsteht gleichzeitig auch stets ein zweites Naphthol, das nichts anderes wie das entsprechende Dimethyldinaphthol (Formel VIII) darstellt.

Die Ausbeute an beiden Verbindungen schwankt, und da die Bildung des Dinaphthols an und für sich auf einem Oxydationsvorgang beruht, so scheint seine Entstehung durch die unvermeidliche Anwesenheit von Spuren von Luft bedingt zu sein.

Beide Verbindungen werden nämlich durch Oxydationsmittel sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung sehr leicht zu ein und demselben Chinon, dem *Dimethyldinaphthon* (Formel IX) oxydiert, während letzteres um-

[1]) Möglicherweise ist derselben Ursache der Mißerfolg von Bezdzik und Friedländer, Monatsh. 30, 282 (1909) zuzuschreiben, die vergeblich versuchten, durch Verkochen des diazotierten 1-Amino-2-naphtholmethyläthers zum entsprechenden 1-Oxy-2-naphtholäther zu gelangen, bzw. ist dessen Darstellung zu erwarten, falls die Operation in einer indifferenten Gasatmosphäre vorgenommen wird

Digitized by Google

gekehrt durch Reduktionsmittel wieder in das Dinaphthol übergeführt wird. Die Oxydation einer einkernigen Oxyverbindung zu einem Zweikernchinon, die zuerst beim Cörulignon beobachtet und dann von v. Auwers und v. Markovits[1]) beim vizinalen Xylenol festgestellt wurde, ist neuerdings von Decker[2]) für das Homologe des vorliegenden Methylnaphthols, nämlich das 2-Phenyl-1-naphthol erwiesen worden. Auch hieraus mußte der Schluß gezogen werden, daß das Hydroxyl im Methylnaphthol mit dem den beiden tertiären Kohlenstoffatomen benachbarten Kohlenstoffatom verbunden ist.

Während alle bisher aus der Literatur bekannten Tatsachen mit den hier vorgetragenen Beobachtungen bestens übereinstimmen, bleibt noch ein Punkt zu erörtern übrig, der im Widerspruch mit ihnen zu stehen scheint. Fittig und Liebmann[3]) hatten nämlich durch Kondensation von Brenzweinsäure mit Benzaldehyd zwei isomere Methylphenylparaconsäuren und durch Destillation der letzteren je eine Methylphenylisocrotonsäure, ein Methylnaphthol und ein Phenylbutylen erhalten und das eine Naphthol, das gänzlich verschiedene Eigenschaften von dem vorliegenden zeigt, als 2,1-Methylnaphthol bezeichnet.

Wie man aus der von Klinckhard[4]) gegebenen Zusammenstellung sieht, zeigen die so erhaltenen Reaktionsprodukte sämtlich fast übereinstimmende Schmelz- und Siedepunkte, und beide Naphthole geben außerdem z. B. mit Eisenchlorid und Chlorkalklösung dieselben Reaktionen, die aber verschieden sind von den für das 2,1-Methylnaphthol aus dem β-Methylnaphthalin beobachteten. Nun hat Klinckhard[4]) vor kurzem Brenzweinsäure mit β-Naphthaldehyd kondensiert und ge-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 226 (1905).

[2]) Diese Annalen **362**, 305 (1908).

[3]) Diese Annalen **255**, 264 (1889); ferner Fittig, ebenda **314**, 14 und 72 (1901).

[4]) Diese Annalen **379**, 362 (1911).

Digitized by Google

funden, daß die beiden daraus entstehenden Methylnaphthylparaconsäuren nicht struktur-, sondern nur stereoisomer sind und bei der Destillation identische Verbindungen, darunter das 3,1-Methylphenantrol geben. Schon Klinckhard hat auf die Möglichkeit der Stereoisomerie der beiden Methylphenylparaconsäuren von Fittig und Liebmann und damit der Identität der beiden Naphthole bzw. der sonstigen Zwischenprodukte hingewiesen, und es ist nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit nicht mehr daran zu zweifeln, daß die von ihm in Aussicht gestellte Wiederholung der Versuche von Fittig und Liebmann diese Annahme bestätigen wird und daß daher ebenso wie ihr 2,1-Methylnaphthol auch die anderen Verbindungen der sogenannten α-Reihe mit Ausnahme der Methylphenylparaconsäure aus der Literatur zu streichen sind.

Experimenteller Teil.

Über α-Methylnaphthalin und seine Derivate.

Von *Rudolf Lesser* und *Aladár Glaser.*[1])

Als Ausgangsmaterial diente das technische[2]) α-Methylnaphthalin, ein kleiner Teil war ursprünglich auch von Kahlbaum bezogen worden. Beide wiesen einen sehr hohen Reinheitsgrad auf und waren nur durch Spuren von Naphthalin und vielleicht β-Methylnaphthalin verunreinigt.

Um die Reinheit des technischen α-Methylnaphthalins zu prüfen, wurde es zunächst fraktioniert destilliert und jede Fraktion analysiert. Die ganze fast wasserhelle Flüssigkeit destillierte bei 237—241° über, unter 12 bis 13 mm bei 117—120° (Siedepunkt in der Literatur 240 bis 242°), ohne scharfe Fraktionssiedepunkte zu zeigen. Vier willkürlich gefaßte Fraktionen ergaben nur kleine Eigenschaftsunterschiede.

[1]) Aladár Glaser, Über α-Methylnaphthalin und seine Derivate. Dissertation Zürich 1912.

[2]) s. Einleitung.

Digitized by Google

Fraktion I, Siedep. 237—238°, wasserhell, angenehm aromatisch riechend.

0,1890 g gaben 0,6403 CO_2 und 0,1119 H_2O.

Fraktion II, Siedep. 238—239°, wasserhell, von aromatischem Geruch.

0,1953 g gaben 0,6603 CO_2 und 0,1272 H_2O.

Fraktion III, Siedep. 239—240°, wasserhell, wenig aromatisch riechend.

0,1890 g gaben 0,6420 CO_2 und 0,1226 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{10}$	Gef. I	II	III
C	92,9	92,4	92,3	92,9
H	7,1	7,1	7,2	7,2

Fraktion IV, Siedep. 240—241°. Durch Zersetzung bei der Destillation schwach gefärbt, etwas stechend riechend.

Zur besseren Charakterisierung wurde das *Pikrat* und das *Pikramid* des *α-Methylnaphthalins* durch Vermischen der konzentrierten alkoholischen Lösungen der Komponenten dargestellt.[1]) Das *Pikrat* wurde so in orangegelben feinen Nadeln vom Schmelzp. 141—142° erhalten, der auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol sich nicht änderte.[2])

0,1848 g gaben 19,1 ccm Stickgas bei 25° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{13}O_7N_3$	Gef.
N	11,32	11,61

---

[1]) Nach Versuchen von G. Aczèl. Siehe dessen Dissertation S. 15.

[2]) Nach den Literaturangaben soll das Pikrat des α-Methylnaphthalins merkwürdigerweise fast denselben Schmelzpunkt haben wie das Pikrat der β-Verbindung. Wie sich später herausstellte, beruht indessen diese Angabe im Beilstein II, 217, wonach unter Berufung auf Ciamician, Ber. d. d. chem. Ges. 11, 272 (1878), der Schmelzpunkt der α-Verbindung bei 116—117° (-β 115—116°) liegen soll, auf einem Versehen von Beilstein, indem Ciamician aus seinem Methylnaphthalin durch Oxydation die Isonaphtoesäure vom Schmelzpunkt 182° erhielt, also β-Methylnaphthalin in Händen hatte. Auf diese falsche Angabe im Beilstein sind wahrscheinlich die späteren Wiederholungen, daß das α-Methylnaphthalinpikrat bei 116—117° schmelze, zurückzuführen. Das Naphthalinpikrat zeigt in Übereinstimmung mit den bisherigen Beobachtungen den Schmelzp. 145°.

Digitized by Google

Das *Pikramid* des α-Methylnaphthalins bildet gelbe Nadeln vom Schmelzp. 176°.

Das α-Methylnaphthalin gab keine Trübung in einer Kältemischung, ein Zeichen, daß es fast frei von Naphthalin und β-Methylnaphthalin war. Dagegen konnte bei der Destillation des Nitrierungsproduktes, wie weiterhin gezeigt wird, auch die Anwesenheit von Naphthalin — wenn auch in sehr geringer Menge — nachgewiesen werden.

Nitrierung des α-Methylnaphthalins.

Da bei der Nitrierung die vier Fraktionen des α-Methylnaphthalins sich ganz gleich verhielten, so wurde immer das Rohmaterial direkt verwendet. Nach einer größeren Reihe von Versuchen, die sich auf den Einfluß von Lösungsmittel, Temperatur, Menge der angewendeten Salpetersäure usw. erstreckten, erwies sich folgende Vorschrift als zweckmäßig.

Die Lösung von 42,6 g ($^3/_{10}$ Mol) α-Methylnaphthalin in 65 g Eisessig wird in einer Kältemischung auf etwa — 5° abgekühlt und langsam unter Rühren mit 24 g wasserfreier Salpetersäure (bzw. 99,8% Gehalt) versetzt. Nach etwa viertägigem Stehen im Eisschrank läßt man den Eisessig bei Zimmertemperatur sich verflüssigen und saugt die zurückgebliebenen gelblichen Krystalle direkt von der Flüssigkeit ab. Durch Nachwaschen mit etwas Alkohol erhält man so fast reines *Nitro-α-methylnaphthalin*, das nach dem Trocknen bereits den Schmelzp. 68—70° zeigt und für die meisten Zwecke genügend rein ist. Die Ausbeute beträgt etwa 8 g.

Durch Fällen der Eisessigmutterlauge mit etwa 50 g Eis wird ein gelbes Öl ausgeschieden, daß im Scheidetrichter von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt, mehrere Male mit Wasser gewaschen und dann durch Durchleiten von Luft unter gleichzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbad im Vakuum, bis kein Schäumen mehr eintritt, möglichst von Feuchtigkeit befreit wird. Das so

Digitized by Google

erhaltene Öl scheidet bei längerem Stehen im Eisschrank nach Impfen mit der festen Nitroverbindung manchmal noch etwas von dieser aus. Andernfalls wird es der Vakuumdestillation unterworfen, deren Resultate weiterhin beschrieben sind. Vorausgreifend sei hier nur bemerkt, daß die Ausbeute an rohem festen Nitromethylnaphthalin im ganzen etwa 35% der Theorie beträgt, die Gesamtmenge des entstehenden aber mit wenigstens 50 bis 60% angenommen werden kann, da ein beträchtlicher Teil auch durch Destillation nicht von den Isomeren zu trennen ist.

Zusatz von Essigsäureanhydrid beim Nitrieren — beispielsweise Nitrieren von 14,2 g α-Methylnaphthalin in einer Lösung von 20 g Eisessig und 11 g Essigsäureanhydrid mit 9 g wasserfreier Salpetersäure bei -4° — ergibt ungefähr dieselben Ausbeuten, so daß es nicht dieselbe orientierende Wirkung auf den Eintritt der Nitrogruppe wie beim Acetanilid[1]) zu haben scheint.

Das feste Nitromethylnaphthalin wird am besten aus Alkohol eventuell unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält es so in zentimeterlangen hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 71—72°, die unter 12 mm Druck bei 176°, unter 18 mm bei 182—183° unzersetzt überdestillieren. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht löslich; konz. Schwefelsäure löst unverändert mit roter Farbe.

0,1507 g gaben 0,3903 CO_2 und 0,0679 H_2O.
0,1567 g „ 10,4 ccm Stickgas bei 21° und 775 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_9O_2N$	Gef.
C	70,59	70,63
H	4,81	5,0
N	7,49	7,66

Aufarbeitung der flüssigen Nitrierungsprodukte.

Die beim Nitrieren des α-Methylnaphthalins gewonnenen flüssigen Nitrierungsprodukte, die auch bei

[1]) Otto N. Witt und Utermann, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3901 (1906).

Digitized by Google

längerem Stehen im Eisschrank keine feste Verbindung mehr ausschieden, wurden gereinigt und der Vakuumdestillation unterworfen.

Den Verlauf derselben geben folgende Tabellen an:

Frakt.	Sdp. bei 12 mm	Menge	Eigenschaften des Öls
I	167—168°	5 Proz.	Durch Naphthalin getrübtes Öl
II	168—172	20 „	Hellgelbes klares Öl — Durch Impfen und längeres Stehen im Eisschrank wird noch feste Verbindung ausgeschieden
III	171—172	55 „	Gelbes klares Öl
IV	über 172°	20 „	Dunkelgelbes Öl, das bald Krystalle der festen Verbindung ausscheidet

Frakt.	Sdp. bei 18 mm	Menge	Eigenschaften des Öls
I	110—175°	10 Proz.	Hellgelb. Naphthalinhaltig. 2,17 Proz. Stickstoff
II	175—180	60 „	Gelb. 5,9 Proz. Stickstoff anstatt 7,5
III	180—200	30 „	Rötlich
IV	über 200	—	Tritt Zersetzung ein. Schwarzer kohliger Rückstand

Die in den Tabellen angegebenen Siedepunkte sind willkürlich herausgegriffen, da das Thermometer ziemlich gleichmäßig anstieg. Das Naphthalin konnte durch Schmelzpunkt, Geruch und sonstige Eigenschaften nachgewiesen werden.

Da Fraktion I, wie aus dem geringen Stickstoffgehalt hervorging, zum größten Teil aus unverändertem α-Methylnaphthalin — neben wenig Naphthalin — bestand, so wurden für die weitere Fraktionierung nur die zunächst bei 18 mm über 175° siedenden Anteile benutzt, die durch Impfen und Stehenlassen im Eisschrank möglichst von der festen Nitroverbindung befreit worden waren. Durch oftmals wiederholte Destillation konnte dann festgestellt werden, daß die feste Nitroverbindung

Digitized by Google

den höchsten Siedepunkt hat und zwei weitere Fraktionen existieren.[1])

Eine scharfe Trennung gelang nicht, da, wie die Analyse zeigte, immer noch etwas unverändertes α-Methylnaphthalin beigemengt bleibt. Als annähernde Siedepunkte bei 18 mm Druck konnten für sie 173—174° und 179° festgestellt werden; bei der Reduktion zeigte sich indessen, daß auch hier Gemische vorlagen, die noch festes Nitromethylnaphthalin enthielten.

Weiternitrierung des festen Nitro-α-methylnaphthalins.

Da das feste Nitro-α-methylnaphthalin in Eisessiglösung nur schwierig von Salpetersäure angegriffen wird, so wurde die Weiternitrierung in konz. Schwefelsäure mittelst Nitriersäure vorgenommen.

Die Lösung von $^1/_{100}$ Mol = 1,87 g der Nitroverbindung in 30 g konz. Schwefelsäure wurde unter Wasserkühlung tropfenweise mit 3 g einer 26prozentigen Nitriersäure versetzt, dann 5 Stunden auf 30—40° erwärmt und nach dem Erkalten auf Eis gegossen. Der getrocknete Niederschlag krystallisierte aus Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 90—91°. Eine Analyse ergab 13,05 Proz. Stickstoff anstatt 12,06 für Dinitromethylnaphthalin. Durch Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff gelang es dann die Verbindung in zwei Fraktionen zu zerlegen, eine leicht lösliche vom Schmelzpunkt 71 bis 72°, die sich als unverändertes Nitro-α-methylnaphthalin erwies, und eine schwerlösliche vom Schmelzpunkt 180—181°. Letztere bildet strohgelbe, glänzende Krystallnadeln von deutlicher Flächenausbildung, die sehr schwer in Alkohol, leichter in Eisessig löslich sind. Die Analyse ergab, daß nicht eine Dinitro-, sondern eine *Trinitroverbindung* vorlag.

[1]) Über eine praktische Vorlage für die fraktionierte Vakuumdestillation siehe Dissertation S. 25 und Glaser, Chemiker-Ztg. 1912, 437.

Digitized by Google

0,1733 g gaben 22,9 ccm Stickgas bei 21° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_7O_6N_3$	Gef.
N	15,16	15,07

Auch unter mannigfach abgeänderten Versuchsbedingungen, die sich auf Nitrierungstemperatur, Konzentration der Schwefelsäurelösung und Menge der Nitriersäure erstreckten, gelang es nicht eine Dinitroverbindung zu erhalten.[1])

Oxydation der Nitroverbindungen.

Zur Konstitutionsermittlung wurden die Nitroverbindungen mit Oxydationsmitteln behandelt, um sie in eine der bekannten Nitronaphthoesäuren überzuführen. Die Nitroverbindungen des α-Methylnaphthalins sind noch schwerer oxydierbar wie dieses selbst.[2]) Sowohl die Oxydation mit Kaliumpermanganat, die in wäßriger und Acetonlösung unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen wurde, wie die mit Chromsäure lieferte nur Spuren einer Säure. Bessere Resultate wurden mit verdünnter Salpetersäure erzielt, und zwar wurde ein Teil Nitromethylnaphthalin vom Schmelzp. 71° mit 12 Teilen 8 prozentiger Salpetersäure im Einschlußrohr oder — unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln — in einer Druckflasche im Ölbad etwa 12 Stunden auf 135—140° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Soda schwach alkalisch gemacht, zur Entfernung von unverändertem Nitromethylnaphthalin ausgeäthert und

[1]) Eigentümlicherweise zeigt das Gemisch der Nitro- und Trinitroverbindung, daß durch Krystallisation aus Alkohol in hellgelben Krystallen vom ungefähren Schmelzp. 90° erhalten wurde, eine auffallende Lichtempfindlichkeit, die bei dem reinen Trinitro-α-methylnaphthalin gar nicht, beim Nitro-α-methylnaphthalin eben noch wahrnehmbar ist. Sehr rasch, ungefähr in 10 Sekunden im direkten Sonnenlicht geht die ursprünglich hellgelbe Farbe in rötlich und schließlich dunkelbraun über. Das α-Nitronaphthalin und das 1,8-Dinitronaphthalin, die darauf hin geprüft wurden, erwiesen sich als vollkommen lichtunempfindlich.

[2]) Über die Oxydation des α-Methylnaphthalins, Fittig, diese Annalen 155, 116 (1870).

Digitized by Google

die Säure durch eine Mineralsäure als gelbliche krystallinische Masse gefällt. Die von vielen Versuchen gesammelte Säure wurde mehrere Male aus Alkohol, in dem sie ziemlich leicht löslich ist, unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und so in schwach gelblich gefärbten feinen Nadeln von konstanten, für die 1,4-Nitronaphthoesäure angegebenen Schmelzp. 220—221° erhalten.

0,1713 g gaben 0,3812 CO_2 und 0,0522 H_2O.
0,1784 g „ 10,4 ccm Stickgas bei 16° u. 760,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_7O_4N$	Gef.
C	60,82	60,69
H	3,32	3,38
N	6,45	6,76

Das feste Nitro-α-methylnaphthalin ist also die 1,4-Verbindung, wofür später noch andere Beweise beigebracht werden. (Über die Reduktion der 1,4-Nitronaphthoesäure zum α-Naphthylamin siehe weiterhin.)

Erhitzt man das Nitro-α-methylnaphthalin mit konz. Salpetersäure, kocht beispielsweise einen Teil der Nitroverbindung mit der 3—4fachen Menge 60prozentiger Salpetersäure 15 Stunden lang am Rückflußkühler, so erhält man eine gelblich gefärbte Säure, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol über 220° unscharf unter Zersetzung schmilzt, also jedenfalls ein Gemisch darstellt. Sie gibt mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung behandelt einen charakteristischen blauen Farbstoff, der höchstwahrscheinlich identisch mit dem von Eckstrand[1]) in gleicher Weise durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf 4,5-Dinitro-1-naphthoesäure erhaltenen ist, so daß in dieser Konzentration die Salpetersäure gleichzeitig nitrierend und oxydierend gewirkt hat.

Beiläufig sei hier bemerkt, daß auch die acetylierte Base aus dem festen Nitro-α-methylnaphthalin äußerst schwer oxydierbar ist.

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 38, 258 (1888).

Digitized by Google

Oxydation des flüssigen Nitro-α-methylnaphthalins.

Zur Oxydation wurde ein unter 12 mm Druck bei 168—169° siedender Anteil verwendet, der auch nach längerem Stehen nichts Festes mehr ausschied. Trotzdem enthielt er, wie die Weiterverarbeitung des Rohproduktes zeigte, noch beträchtliche Mengen der festen Verbindung. Durch Erhitzen mit der 10fachen Menge einer 8 prozentigen Salpetersäure, die in der früher beschriebenen Weise vorgenommen wurde, wurde eine hellgelb gefärbte Rohsäure erhalten, die zunächst über das sehr leicht in Wasser lösliche, aber schlecht krystallisierende Calciumsalz gereinigt und dann noch mehrere Male aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurde. Eine Trennung der Isomeren gelang indessen nicht und der Schmelzpunkt blieb unscharf zwischen 187—209°. Das Säuregemisch wurde daher, wie später beschrieben, der Reduktion unterworfen.

Oxydation des Trinitro-α-methylnaphthalins.

Die Oxydation mit 20 prozentiger Salpetersäure im Einschlußrohr führte zu einer Säure, die nach dem Ausäthern und Kochen der alkalischen Lösung mit Tierkohle aus Petroläther in farblosen Nadeln krystallisierte, die bei 200—202° schmolzen und auf 206° erhitzt unter Gas- bzw. Wasserabspaltung in eine Verbindung vom Schmelzp. 156—157° übergingen.

Die Analyse, die in der Mitte für Nitro- und Dinitrophthalsäure liegende Werte gab, zeigte, daß noch keine einheitliche Säure vorlag. Bei der geringen Ausbeute und der schlechten Krystallisierbarkeit der Säure konnte die Frage nach der Konstitution des Trinitromethylnaphthalins daher noch nicht entschieden werden.

Reduktion des festen Nitro-α-methylnaphthalins.

Etwas mehr wie die berechnete Menge Zinnchlorür wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad mit

Digitized by Google

der berechneten Menge heißer Salzsäure (spez. Gew. 1,19) versetzt und unter gutem Rühren die Hälfte des in wenig heißem Alkohol gelösten Nitrokörpers zugeführt. Wenn die Reduktion, die rasch vor sich geht, beendet ist, wird die andere Hälfte des feingepulverten Nitrokörpers in größeren Portionen eingetragen und die dickflüssige hellgelbe Masse unter weiterem Rühren so lange erwärmt, bis keine Öltropfen von geschmolzenem Nitrokörper mehr zu beobachten sind. Das Reduktionsprodukt gesteht nach dem Erkalten zu einem Brei des in großen farblosen Blättchen krystallisierenden Zinndoppelsalzes der Base, das scharf abgesaugt wird.

Die Abscheidung der Base kann entweder durch Wasserdampfdestillation des mit Natronlauge zerlegten Zinndoppelsalzes — wobei es sich als vorteilhaft erwies, zur Entfernung von Spuren unveränderten Nitromethylnaphthalins zunächst in saurer Lösung zu destillieren — oder auch durch Ausäthern der mit überschüssigem Alkali versetzten Lösung erfolgen. In ersterem Falle scheidet sich die Base im Destillat in langen farblosen Nadeln ab. Der Rückstand des ätherischen Auszuges wird zunächst in das salzsaure Salz übergeführt, dieses mit Tierkohle gekocht und die Base aus dem Filtrat mit Sodalösung in farblosen Flocken ausgefällt. Die Ausbeute beträgt bis zu 70 Proz. der theoretischen.

Das *1,4-Aminomethylnaphthalin* ist sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von niedrigsiedendem Petroläther, schwer in Wasser. Es ist zunächst schwer krystallisiert zu erhalten später leicht durch Impfen.

Aus Petroläther Siedep. 30—50° krystallisiert es in langen, farblosen, zu Rosetten vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 51—52°, die an der Luft ziemlich beständig sind. Mit Eisenchlorid gibt es die beim α-Naphthylamin beobachtete Reaktion mit dem Unterschied, daß sich zunächst ein grüner Farbstoff bildet, dessen Farbe erst nach einigen Minuten in blau umschlägt.

Digitized by Google

0,1798 g gaben 0,5550 CO_2 und 0,1179 H_2O.
0,1777 g „ 12,99 ccm Stickgas bei 18° u. 782 mm Druck

	Ber. für $C_{11}H_{11}N$	Gef.
C	84.07	84,18
H	7,00	7,28
N	8,91	8,64

Das *salzsaure Salz* wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung der reinen Base in trockenem Äther dargestellt und so analysenrein in feinen, farblosen, aus mikroskopischen glänzenden Nadeln bestehenden Krystallen vom Schmelzp. 233—234° erhalten. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser.

0,1772 g gaben 0,1283 AgCl.

Ber. für $C_{11}H_{11}N.HCl$ (193,5)		Gef.
Cl	18,3	17,9

Das *schwefelsaure Salz* ist ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und krystallisiert aus beiden Lösungsmitteln in schönen farblosen Blättchen.

0,2005 g gaben 0,1141 $BaSO_4$.

Ber. für $(C_{11}H_{11}N)_2.H_2SO_4$ (412)		Gef.
H_2SO_4	23,78	23,88

Acetylverbindung. Übergießt man die in wenig Eisessig gelöste Base mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid, so erstarrt die Lösung unter starker Erwärmung zu einem Krystallbrei. Die ausgeschiedene Acetylverbindung krystallisiert aus Alkohol, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 166—167°.

0,2315 g gaben 0,6644 g CO_2 und 0,1377 H_2O.
0,1810 g „ 10,5 ccm Stickgas bei 19° u. 773,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{13}ON$	Gef.
C	78,39	78,27
H	6,53	6,6
N	7,03	6,75

Zur Darstellung der *Benzoylverbindung* wurden 3,4 g Base in 50 g Benzol mit 3,5 g Benzoylchlorid unter Rückfluß bis zur Beendigung der Salzsäureentwicklung

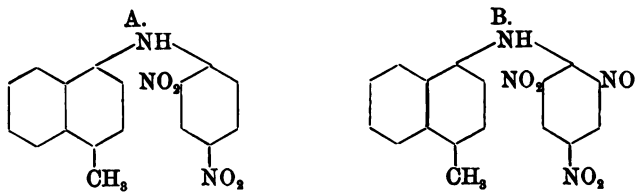
Digitized by Google

gekocht. Die ausgeschiedene Benzoylverbindung ist schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig, sehr leicht in Chloroform. Durch Krystallisation aus Eisessig erhält man sie in farblosen, aus mikroskopischen, glänzenden Nadeln bestehenden Krystallen vom Schmelzp. 238—239°.

0,1769 g gaben 8,7 ccm Stickgas bei 20,5° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{15}ON$ (261)	Gef.
N	5,37	5,60

Kondensationsprodukte der Base mit 2,4-Dinitrochlorbenzol und Pikrylchlorid.



1-Methyl-2,4-dinitrophenyl-4-naphthylamin (Formel A).

Molekulare Mengen der Base und 2,4-Dinitrochlorbenzol wurden mit der berechneten Menge geschmolzenem Natriumacetat in der zehnfachen Menge Alkohol am Rückflußkühler gekocht, bis die Menge der sich abscheidenden gelbroten Krystalle nicht mehr zunahm. Das Kondensationsprodukt ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und krystallisiert aus letzterem in mikroskopischen flachen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 176—177°.

0,1724 g gaben 19,7 ccm Stickgas bei 22,5° u. 769 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{13}O_4N_3$	Gef.
N	13,0	13,17

1-Methyl-2,4,6-trinitrophenyl-4-naphthylamin (Formel B)

Die Verbindung wurde aus molekularen Mengen der Base mit Pikrylchlorid genau wie im vorigen Versuch dargestellt. Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol, etwas

Digitized by Google

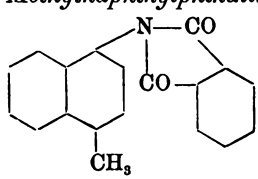
leichter in Eisessig und krystallisiert daraus in scharlachroten Prismen vom Schmelzp. 237—238°.

0,1742 g gaben 22,9 ccm Stickgas bei 22.5° und 769 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{13}O_6N_4$	Gef.
N	15,21	15,12

Die Substanz besitzt bereits sauren Charakter, da sie sich in alkoholischem Kali mit dunkelroter Farbe löst. Das Kalisalz ist ziemlich beständig und wird erst bei starker Verdünnung mit Wasser langsam und nur teilweise zersetzt. Auf Zusatz von Säure fällt die unveränderte Verbindung wieder aus. Das zuvor beschriebene 1-Methyl-2,4-dinitrophenyl-4-naphthylamin ist unlöslich in alkoholischer Kalilauge.

Kondensationsprodukt der Base mit Phthalsäureanhydrid. 1,4-Methylnaphthylphthalimid.



Erhitzt man molekulare, innig gemischte Mengen der Base und Phthalsäureanhydrid im Ölbad auf etwa 150°, so geht die Schmelze unter Wasserabspaltung in eine rasch krystallinisch erstarrende Masse über. Diese ist so gut wie unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und krystallisiert aus letzterem in farblosen glasglänzenden Krystallen — unter dem Mikroskop flache Nadeln — vom Schmelzp. 233 bis 234°.

0,1675 g gaben 0,4880 CO_2 und 0,0689 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{13}O_2N$	Gef.
C	79,44	79,45
H	4,5	4,57

Reduktion der flüssigen Nitrierungsprodukte des α-Methylnaphthalins.

Bei der Reduktion einer bei 173—174° unter 18 mm Druck siedenden Fraktion der flüssigen Nitroverbindung,

Digitized by Google

die mit Zinnchlorür und Salzsäure in der früher beschriebenen Weise vorgenommen war, wurde der Hauptsache nach eine Base erhalten, die als wasserhelles, farbloses Öl bei 167—168° unter 18 mm Druck siedete und an der Luft sich allmählich dunkel färbte. Die Analyse ergab einen etwas zu geringen Stickstoffgehalt (8,32 Proz. Stickstoff anstatt 8,91 für Aminomethylnaphthalin), so daß anscheinend noch keine ganz reine Base vorlag. Die Acetylierung führte zu einer schlecht krystallisierenden Acetylverbindung, die zwischen 120 und 138° schmolz. Zur Fraktionierung wurde sie daher mit der Acetylverbindung der Base vereinigt, die, wie in folgendem beschrieben, durch Reduktion der unter 18 mm Druck bei 179° siedenden Nitroverbindung erhalten worden war.

Die Reduktion der letzteren mit Zinnchlorür und Salzsäure ergab ein farbloses Öl, das in drei Fraktionen aufgefangen wurde, I: 167—168°, II: 173—174°, III: 178 bis 180°.

Trotz oft wiederholter systematischer Fraktionierung konnte keine Fraktion von scharfem Siedepunkt herausdestilliert und eine Trennung der Isomeren auf diesem Wege nicht erreicht werden. Bemerkt sei noch, daß keine der Fraktionen auch nach längerem Stehen im Eisschrank oder in einem Kältegemisch zum Erstarren gebracht werden konnte.

Die Analyse der Fraktion II stimmte auf ein Aminomethylnaphthalin.

0,2015 g gaben 0,6241 CO_2 und 0,1307 H_2O.
0,2187 g „ 16,6 ccm Stickgas bei 22° u. 770,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{11}N$	Gef.
C	84,07	84,16
H	7,00	7,18
N	8,91	8,65

Die Acetylverbindung dieser Fraktion zeigte ähnliche Eigenschaften wie die früher beschriebene, so daß sie mit dieser vereinigt und einer systematischen frak-

Digitized by Google

tionierten Krystallisation aus Alkohol unterworfen wurde. Hierbei wurden eine höher und eine niedriger schmelzende Fraktion erhalten. Erstere, die in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 166—167° krystallisierte, erwies sich als identisch mit der Acetylverbindung des festen Aminomethylnaphthalins, wodurch dessen Anwesenheit in dem flüssigen Basengemisch sichergestellt wurde, letztere, die in der alkoholischen Mutterlauge zurückbleibt, wurde durch Zusatz von Wasser als eine klebrige, zähe, halbfeste Masse erhalten, die zwar aus viel Wasser krystallisierte, aber nicht zerlegt werden konnte. Ebensowenig Erfolg hatte der Versuch, die Acetylverbindungen durch fraktionierte Destillation zu trennen, indem das Thermometer bei 12 mm Druck bis 340° stieg, wo deutliche Zersetzung eintrat.

Schließlich wurde noch der Versuch gemacht, die Basen über die Benzoylverbindungen, die in der früher beschriebenen Weise mittelst Benzoylchlorid in Benzollösung dargestellt waren, zu trennen. Durch Umkrystallisieren zuerst aus Alkohol und dann aus Benzin vom Siedep. 80—100° gelang es aus dem Gemisch drei Komponenten zu isolieren, wovon die schwer lösliche, in Nadeln vom Schmelzp. 238—239° krystallisierende, das 1,4-Benzoylaminomethylnaphthalin ist, während die beiden anderen Blättchen vom Schmelzp. 161—162° bzw. 153 bis 154° bilden. Ob hier wirklich schon reine Verbindungen vorlagen, kann wegen der geringen schließlich erhaltenen Mengen nicht mit Sicherheit gesagt werden, jedenfalls geht aber aus den Versuchen hervor, daß das flüssige Basengemisch, bzw. das flüssige Nitrierungsprodukt des α-Methylnaphthalins aus mindestens drei Isomeren besteht, der festen Verbindung und zwei flüssigen Isomeren.

Reduktion der aus dem flüssigen Nitro-α-methylnaphthalin erhaltenen Nitronaphthoesäure.

Da die 1,4-Aminonaphtoesäure sehr unbeständig ist und namentlich bei Gegenwart von Mineralsäuren unter

Digitized by Google

Kohlensäureabspaltung in α-Naphthylamin übergeht[1]), so war ihre Trennung von den isomeren Aminonaphthoesäuren leicht ermöglicht.

5 g der aus der flüssigen Nitroverbindung dargestellten Nitronaphthoesäuren wurden mit etwa 25 ccm Schwefelammoniumlösung 10 Minuten zum Sieden erhitzt. Die dunkelrote Lösung wurde noch heiß mit Salzsäure übersäuert, wobei sehr deutliche Kohlensäureentwicklung auftrat. Nach dem Erkalten wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt, in verdünnter Soda gelöst und die Lösung ausgeäthert. Der ätherische Rückstand bestand aus einer dunklen krystallinischen Masse, die durch Umkrystallisieren aus Petroläther unter Zusatz von Tierkohle in flachen farblosen Nadeln erhalten wurden, die sich in allen ihren Eigenschaften, Geruch, Schmelzpunkt, Schmelzpunkt der Benzoylverbindung als identisch mit α-Naphthylamin erwiesen. Aus der wäßrigen Lösung wurden durch Ansäuern mit Essigsäure und Ausschütteln mit Äther nur 0,3 g eines bald erstarrenden rötlichen Öles gewonnen, das durch Alkohol anscheinend in zwei Säuren zerlegt, aber der geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden konnte.

Darstellung des 1,4-Methylnaphthols.[2])

Das 1,4-Aminomethylnaphthalin wird ziemlich schwierig und infolge eintretender Verharzung in schlechter Ausbeute in das entsprechende Naphthol übergeführt. Folgende Arbeitsweise ergab die besten Resultate.

9,5 g der Base wurden mit 9 g konz. Schwefelsäure und 300 ccm Wasser bis zur völligen Lösung erwärmt. Die behufs feiner Abscheidung des Salzes abgekühlte

---

[1]) Friedländer und Weisberg, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1842 (1895).

[2]) Über das 1,2-Methylnaphthol siehe Fries und Hübner, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 435 (1906) und D. R.-P. Nr. 161450 (Friedländer VIII, 163).

Digitized by Google

Lösung wurde dann diazotiert und nach kurzem Stehen mit 200 ccm konz. Schwefelsäure versetzt, wobei starke Erwärmung und Zersetzung der Diazoverbindung stattfand, die nötigenfalls durch Erhitzen auf dem Wasserbad beendigt wurde. Der nach dem Erkalten ausgeschiedene braune, klebrige Klumpen wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natronlauge durchgeschüttelt und die alkalische Lösung des Naphthols mit Tierkohle gekocht. Aus dem Filtrat fiel auf Zusatz von Schwefelsäure das Naphthol in gelbbraunen Flocken aus. Da es indessen etwas wasserlöslich ist, so wurde es mit Äther ausgeschüttelt und so als gelbes, bald erstarrendes Öl erhalten.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Benzin vom Siedep. 60—80° unter Zusatz von Tierkohle erhält man es in farblosen, kurzen, dicken, zu Rosetten vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 84—85°. Die Ausbeute an reinem Naphthol beträgt etwa 20 Proz. der theoretischen. Es krystallisiert bisweilen erst nach längerem Stehen, ist etwas löslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen, organischen Lösungsmitteln und besitzt einen charakteristischen, von dem des α-Naphthols etwas verschiedenen Geruch.

0,1695 g gaben 0,5179 CO_2 und 0,0936 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O$	Gef.
C	83,54	83,33
H	6,32	6,32

Beim Kuppeln mit Diazobenzolsulfosäure in alkalischer Lösung entsteht ein roter Azofarbstoff.

1,4-Methylbenzoylnaphthol.

1,6 g Naphthol wurden mit 0,5 g festem Natronhydrat in 30 ccm Wasser gelöst und mit 1,4 g Benzoylchlorid so lange geschüttelt, bis der Geruch des letzteren verschwunden war. Die Benzoylverbindung, die in Äther aufgenommen und mit Tierkohle behandelt

Digitized by Google

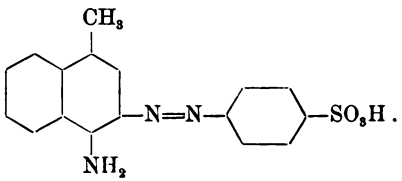
wurde, scheidet sich aus der ätherischen Lösung nach dem Einengen in großen, wasserhellen Prismen vom Schmelzp. 81—82° aus, die leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich sind.

0,1747 g gaben 0.5245 CO_2 und 0,088 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_2$	Gef.
C	82,4	81,9
H	5,3	5,6

Azofarbstoff aus 1,4-Aminomethylnaphthalin und Diazobenzolsulfosäure.

p-Benzolsulfosäure-3-azo-4-amino-1-methylnaphthalin,



6,3 g Amino-*α*-methylnaphthalin werden mit 5 g konz. Schwefelsäure und 400 ccm Wasser bis zur vollständigen Lösung erwärmt. Zu der abgekühlten Lösung setzt man langsam unter Rühren die diazotierte Lösung von 7 g sulfanilsaurem Natrium mit der zum größten Teil ausgeschiedenen Diazobenzolsulfosäure hinzu, worauf sich der Azofarbstoff sogleich in tiefvioletten, metallglänzenden Blättchen abzuscheiden beginnt. Nachdem die Reaktion durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt ist, wird der Farbstoff abgesaugt. Er ist so gut wie unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Mit Soda gibt er das leicht wasserlösliche *Natriumsalz*, das aus verdünntem Alkohol in glänzenden Nadeln krystallisiert und zur Analyse verwendet wurde.

0,1740 g gaben 16,8 ccm Stickgas bei 22° und 776 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_3N_2SNa$	Gef.
N	11,5	11,12

Digitized by Google

Reduktion des Azofarbstoffs zum 3,4-Diamino-1-methylnaphthalin (Formel I).[1])

20,7 g des trocknen Azofarbstoffs werden mit 26 g Zinnchlorür und etwas Alkohol zu einem Brei verrieben und dieser langsam in 25—30 g kochende Salzsäure (spez. Gew. 1,19) eingetragen. Nach beendigter Reduktion wird das aus der erkalteten Lösung abgeschiedene Zinndoppelsalz scharf abgesaugt, in soviel überschüssige Natronlauge eingetragen, daß das ausfallende Zinnhydroxyd wieder in Lösung geht und die Lösung ausgeäthert, bis nichts mehr in den Äther hineingeht, was erst nach oftmaligem Ausschütteln der Fall ist. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein krystallinischer, rötlich gelber Rückstand, der zum Teil im Vakuum bei 14 mm Druck zwischen 187 und 195° als ein schwach gelbgefärbtes, bald erstarrendes Öl überdestilliert. Die größere Menge der Substanz bleibt im Kolben zurück und zersetzt sich bei dem Versuch sie zu destillieren.

Das Destillat ist bis auf eine geringe Menge eines rotgelben, krystallinischen Pulvers in Ligroin löslich, indessen bedurfte es, da sich anscheinend immer neue Mengen desselben bilden, bis zu achtmaligen Umkrystallisierens, um einen vollkommen ligroinlöslichen Anteil zu erhalten. So wurden schließlich farblose, zu Rosetten vereinigte, feine Nadeln vom Schmelzp. 91—92° gewonnen, die das 3,4-Diamino-1-methylnaphthalin (Formel I) darstellen. Es ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und gibt, wenn rein, mit konz. Schwefelsäure keine Färbung. Färbt es sich damit blau, so ist das ein Zeichen, daß es mit der schwer löslichen Substanz verunreinigt ist.

0,1792 g gaben 0,5034 CO_2 und 0,1163 H_2O.
0,1738 g „ 24,2 ccm Stickgas bei 21,5° u. 775 mm Druck.

---

[1]) Die mit Ziffern versehenen Formeln finden sich in der Einleitung.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{11}H_{12}N_2$	Gef.
C	76,72	76,66
H	6,97	7,21
N	16,27	16,20

Das Diamin ist in feuchtem und unreinem Zustand sehr unbeständig und geht leicht unter Ammoniakabspaltung in die gelbe, schwer lösliche Verbindung über. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung machte sich starker Ammoniakgeruch bemerkbar und meistens wurde mehr von diesem Nebenprodukt wie von dem Diamin selbst erhalten.

Sowohl das salzsaure wie das schwefelsaure Salz des Diamins krystallisieren schlecht und konnten nicht in analysenreiner Form erhalten werden.

Die in Eisessiglösung mittelst Essigsäureanhydrid dargestellte *Diacetylverbindung* ist leicht löslich in Eisessig, schwerer in Alkohol und krystallisiert aus letzterem in farblosen, zu Büscheln vereinigten Prismen vom Schmelzp. 261°.

0,1209 g gaben 11,8 ccm Stickgas bei 19° u. 759,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{16}O_2N_2$	Gef.
N	10,93	11,21

Den Beweis, daß wirklich ein Orthodiamin vorlag, lieferte die Kondensation mit Phenanthrenchinon zum Phenanthro-1-methyl-3,4-naphthazin (Formel II).

Man gibt molekulare Mengen Diamin und Phenanthrenchinon in wenig Eisessig gelöst zusammen und kocht auf, worauf sich das *Azin* sogleich als gelbe, krystallinische Verbindung ausscheidet. Es ist schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mäßig leicht in Tetrachlorkohlenstoff, leicht in heißem Anilin. Aus letzterem krystallisiert es in langen, gelben Nadeln, die von etwa 330° an sublimieren und auf dem Bloc Maquenne bei 341—342° schmelzen.

0,1868 g gaben 0,5984 CO_2 und 0,0760 H_2O.
0,1649 g „ 11,5 ccm Stickgas bei 22,5° u. 769 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{25}H_{16}N_2$	Gef.
C	87,2	87,36
H	4,65	4,52
N	8,13	7,96

Das Azin löst sich in konz. Schwefelsäure mit prachtvoll blauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Lila und Rot übergeht, bis es schließlich unverändert wieder ausfällt.

In kalter wasserfreier Salpetersäure löst es sich unverändert unter Grünfärbung, die aber rasch in Rot übergeht.

Um die bei der Reduktion des Azofarbstoffs neben dem Diamin entstehende, in Äther schwer lösliche Verbindung zu gewinnen, ist es vorteilhafter, anstatt die ganze Lösung auszuäthern, den Niederschlag, der sich beim Zerlegen des Zinndoppelsalzes mit überschüssiger Natronlauge bildet, abzusaugen und ihn zur Entfernung des leicht löslichen Diamins mit Äther zu behandeln. Die Verbindung ist fast unlöslich in Alkohol, Eisessig und Ligroin, schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, leicht in heißem Anilin. Zur Reinigung wurde sie aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisiert und so in goldgelben, glänzenden Nadeln erhalten, die bei 305—306° schmelzen und schon vorher sublimieren.

Wie in der Einleitung erwähnt war liegt der Analyse und dem ganzen Verhalten nach das *1,1-Dimethyl-3,4-3',4'-naphthazin* vor (Formel III).

0,1657 g gaben 0,5192 CO_2 und 0,0810 H_2O.
0,1517 g „ 12 ccm Stickgas bei 18,5° u. 761,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{16}N_2$	Gef.
C	85,71	85,45
H	5,19	5,43
N	9,09	9,09

Das Azin ist dem früher beschriebenen Phenanthromethylnaphthazin in seinem Verhalten sehr ähnlich. Wie dieses, löst es sich in konz. Schwefelsäure mit prachtvoll blauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser über

Digitized by Google

Lila in Rot übergeht, bis zuletzt die unveränderte Verbindung wieder ausfällt. Auch gegen konz. Salpetersäure und Salzsäure verhält es sich ebenso.

Um festzustellen, ob dieser Übergang eines Diamins in das entsprechende Azin in der Naphthalinreihe eine allgemeine Erscheinung ist, wurde auch das 1,2-Naphthylendiamin, das durch Reduktion des Azofarbstoffs aus β-Naphthylamin und Diazobenzolsulfosäure entsteht, daraufhin untersucht. Die Bildung eines Azins konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, obwohl aus dem Reduktionsprodukt eine minimale Menge einer in gelben Nadeln krystallisierenden Verbindung gewonnen wurde, die mit konz. Schwefelsäure dieselben Farbreaktionen wie das methylierte Azin gab.

Schließlich wurde noch das Reaktionsprodukt des Azofarbstoffs aus der flüssigen Base und Diazobenzolsulfosäure untersucht und durch Destillation unter vermindertem Druck daraus eine geringe Menge eines nicht erstarrenden Öls erhalten. Mit Phenanthrenchinon lieferte es indessen in der Hauptsache das schon beschriebene Naphthophenanthrazin, so daß es zum größten Teil aus dem 3,4-Diamino-1-methylnaphthalin bestehen mußte. Auch der Destillationsrückstand erwies sich in der Hauptsache als das Naphthazin.

Über β-Methylnaphthalin und seine Derivate.

Bearbeitet von *Rudolf Lesser* und *Géza Aczél.*[1])

Als Ausgangsmaterial wurde das technische β-Methylnaphthalin verwendet, das in Blättern vom Schmelzpunkt 32° krystallisierte und laut Analyse so gut wie chemisch rein war (Gef. C 92,4, H 7,1; ber. 92,9 und 7,1).

Nach Krystallisation aus Petroläther schmolz es konstant bei 32—33° in Übereinstimmung mit den Angaben von Schulze[2]) und Wendt)[3], wogegen Wichel-

[1]) Géza Aczél, Über β Methylnaphthalin und seine Derivate, Dissertation d. Technischen Hochschule Charlottenburg 1913.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 842 (1884).

[3]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **46**, 317 (1892).

Digitized by Google

haus[1]) und Fittig und Liebmann[2]) den Schmelzpunkt bei 37—38° fanden. Möglicherweise könnte hier ein Dimorphismus vorliegen, doch gelang es nicht, die bei 38° schmelzende Modifikation zu erhalten. Auch das durch Spaltung des Pikrats gewonnene und wiederholt umkrystallisierte β-Methylnaphthalin schmolz konstant bei 32,5°, das Pikrat selbst schmolz übereinstimmend mit den bisherigen Angaben bei 115—116°. Das bisher unbekannte *Pikramid* des β-Methylnaphthalins bildet lange gelbe Nadeln und schmilzt bei 145°. Sowohl das Pikrat wie das Pikramid des β-Methylnaphthalins zeigen also einen niedrigeren Schmelzpunkt wie dasjenige der α-Verbindung.

Nitrierung des β-Methylnaphthalins.

Als unzweckmäßig erwies sich die Vorschrift von Schulze[3]), der β-Methylnaphthalin mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,36 unter Zusatz von konz. Schwefelsäure nitrierte, da neben der Mononitro- auch höher nitrierte Verbindungen entstehen. Die besten Resultate wurden bei der Nitrierung in Eisessiglösung unter den im folgenden beschriebenen Bedingungen erhalten. 42,6 g β-Methylnaphthalin werden in 70—90 g Eisessig gelöst und in die Lösung unter Eiskühlung unter Rühren 23 g wasserfreie Salpetersäure langsam eingetropft. Dann rührt man eine Stunde bei Zimmertemperatur und noch 4 Stunden unter allmählichem Erwärmen bis 80°. Die Lösung läßt man einen Tag im Eisschrank stehen, saugt die in schönen gelben Krystallen ausgeschiedene Nitroverbindung ab und versetzt das Filtrat mit Eis. Aus den abgeschiedenen gelben halbfesten Klumpen erhält man durch Absaugen des anhaftenden Öls und Trocknen auf Tontellern noch eine weitere Menge der Nitroverbindung. Die Ausbeute beträgt etwa 40—50 g, doch ist

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3918 (1891).
[2]) Diese Annalen **255**, 273 (1889).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 844 (1884).

Digitized by Google

natürlich nicht ausgeschlossen, daß in dem noch nicht näher untersuchten öligen Gemisch der isomeren Nitroverbindungen noch mehr der festen Nitroverbindung enthalten ist. Wenn es sich um rasche Gewinnung von reinem Nitro-β-methylnaphthalin handelt, kann man auch so verfahren, daß man das nach Zusatz von Salpetersäure zur Eisessiglösung des β-Methylnaphthalins erhaltene Reaktionsprodukt ohne vorheriges Erwärmen gleich abkühlt und erst nach dem Absaugen der ausgeschiedenen Krystalle zur Vervollständigung der Reaktion weiter einige Stunden bei 80° rührt. Die Weiterverarbeitung bleibt die nämliche.

Zusatz von Essigsäureanhydrid scheint ohne Einfluß auf den Verlauf der Reaktion und die Ausbeute zu sein.

Das Nitro-β-methylnaphthalin, dem, wie schon früher dargelegt, die Formel IV zukommt, krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln und zeigt übereinstimmend mit den Angaben von Schulze[1]) den Schmelzp. 81°. Unter 18 mm Druck siedet es unzersetzt bei 185—186°.

0,1823 g gaben 12,7 ccm Stickgas bei 21° und 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_9O_2N$	Gef.
N	7,49	7,83

Weiternitrierung des 1-Nitro-2-methylnaphthalins.

Schon Schulze[2]) erhielt bei der Nitrierung des β-Methylnaphthalins als Nebenprodukt eine Verbindung vom Schmelzp. 206°, die er ohne nähere Charakterisierung und Analysenangabe als eine Dinitroverbindung ansprach. Zur Darstellung kocht man am besten die in Eisessig gelöste Mononitroverbindung mit dem doppelten der berechneten Menge wasserfreier Salpetersäure eine Stunde am Rückflußkühler. Die nach dem Erkalten abgesaugten Krystalle sind schwer löslich in absolutem Alkohol und

[1]) a. a. O.
[2]) a. a. O.

Digitized by Google

krystallisieren daraus in gelblichen, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 209°. Die Analyse zeigte, daß tatsächlich ein Dinitro-β-methylnaphthalin vorliegt, doch konnte noch nicht entschieden werden, an welcher Stelle die zweite Nitrogruppe eingetreten ist.

0,1937 g gaben 20 ccm Stickgas bei 19,5° u. 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_8O_4N_2$	Gef.
N	12,06	11,87

Aus der Eisessigmutterlauge erhält man fast reines unverändertes 1-Nitro-2-methylnaphthalin. .

Oxydationsversuch der Nitroverbindung.

Die Versuche, die Nitroverbindung zur Konstitutionsbestimmung zu einer Nitronaphthoesäure zu oxydieren, verliefen resultatlos. Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure von 12—18 Proz. im Einschlußrohr wurde trotz mannigfaltigster Abänderung der Versuchsbedingungen stets nur eine schmierige gelbe Säure erhalten — augenscheinlich ein Gemisch verschiedener Säuren —, aus dem weder über die Salze noch durch Krystallisation eine einheitliche gut charakterisierte Verbindung gewonnen werden konnte.

Einwirkung von Brom auf die Nitroverbindung.

Brom wirkt auf die Lösung des 1-Nitro-2-methylnaphthalins in Eisessig nur langsam ein, und die Reaktion ist erst nach mehrstündigem Kochen unter Rückfluß beendigt. Es entsteht ein schwierig zu trennendes Gemisch von Isomeren, das daher nicht näher untersucht wurde. Versetzt man die feste Nitroverbindung mit der molekularen Menge Brom, so tritt unter Erwärmung und starker Bromwasserstoffentwicklung eine lebhafte Reaktion ein, die durch Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt wird. Nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank erstarrt die braune Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Man löst die ganze Masse in absolutem Alkohol, kocht mit Tierkohle und krystallisiert die aus-

Digitized by Google

geschiedene Verbindung nochmals aus Petroläther um. Man erhält so das *Brom-1-nitro-2-methylnaphthalin* in schwach gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 94°.

0,2042 g gaben 0,1444 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_8O_2NBr$	Gef.
Br.	30,07	30,09

Da die Verbindung bei der Einwirkung von Anilin unverändert bleibt, so ist das Brom jedenfalls in den Kern eingetreten.

Reduktion der Nitroverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure.

Etwas mehr wie die berechnete Menge Zinnchlorür wird in der berechneten Menge konz. Salzsäure gelöst, die Lösung in zwei Teile geteilt und in die eine Hälfte, die man in gelindem Sieden erhält, die mit Alkohol angeriebene Nitroverbindung abwechselnd mit der anderen Hälfte der Zinnchlorürlösung eingetragen. Nachdem die Reduktion, die ziemlich rasch vonstatten geht, beendigt ist, saugt man das ausgeschiedene Zinndoppelsalz scharf ab. Zur Gewinnung der Base erwies es sich am vorteilhaftesten, sie aus der mit Alkali zersetzten Lösung des Salzes mit Wasserdampf zu destillieren; man erhält sie so in kleinen Öltröpfchen, die anfänglich auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen waren. Auch nach der Destillation im Vakuum, wobei die Base als fast farbloses Öl unter 38 mm Druck bei 195—205° überging, konnte sie nicht zum Erstarren gebracht werden. Als Ursache wurde die Anwesenheit minimaler Mengen der Nitroverbindung erkannt. Als demgemäß durch die schwach saure Lösung des Zinndoppelsalzes Wasserdampf geleitet und erst als nichts mehr überging, alkalisch gemacht und weiter mit Wasserdampf destilliert wurde, schied sich aus der mit Eis gekühlten Vorlage nach einigem Stehen die Base in schönen farblosen Nadeln aus. Bei späteren Darstellungen impft man die Vorlage vorteilhaft mit der festen Verbindung. Zur weiteren

Digitized by Google

Reinigung krystallisiert man die Base, die sehr leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich ist, aus Petroläther um und erhält sie so in farblosen langen Nadeln vom Schmelzp. 65°, die sich aber an der Luft rasch grau färben. Die Ausbeute beträgt etwa 50 Proz. der theoretischen.

Wie schon erwähnt, liegt nicht das 1-Amino-2-methylnaphthalin, sondern das *4-Chlor-1-amino-2-methylnaphthalin* vor (Formel V).

0,1880 g gaben 0,4757 CO_2 und 0,0940 H_2O.
0,2025 g „ 13,2 ccm Stickstoff bei 22° u. 758 mm Druck.
0,2694 g „ 0,1958 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{10}NCl$	Gef.
C	68,95	69,00
H	5,22	5,55
N	7,31	7,33
Cl	18,52	18,04

Das *salzsaure Salz* der Base, das man aus ihrer alkoholischen Lösung mit verdünnter Salzsäure ausfällt oder direkt rein durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die ätherische Lösung erhält, bildet farblose Nadeln, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind und sich an der Luft wie die freie Base leicht grau färben. Von etwa 200° an färbt es sich dunkel ohne zu schmelzen.

0,2802 g gaben, mit $AgNO_3$ gefällt, 0,1776 AgCl.[1])

	Ber. für $C_{11}H_{10}NCl.HCl$	Gef.
HCl	16,00	16,12

Das *schwefelsaure Salz* wurde dargestellt, indem die alkoholische Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und dann erwärmt wurde. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in farblosen Nadeln ab, die ebenfalls luftempfindlich sind. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

[1]) Der Chlorsilberniederschlag muß geglüht werden, um die freie Base, die sich ebenfalls ausscheidet, zu verbrennen.

Digitized by Google

0,2346 g gaben 0,1130 $BaSO_4$.

Ber. für $(C_{11}H_{10}NCl)_2.H_2SO_4$		Gef.
H_2SO_4	20,37	20,24

Die *Acetylverbindung,* die durch Erwärmen entweder der Eisessig- oder der Benzollösung[1]) der Base mit Essigsäureanhydrid dargestellt wurde, bildet farblose, in Alkohol und Methylalkohol leicht, in Benzol schwer lösliche Nadeln. Sie wurden aus Toluol umkrystallisiert und schmelzen bei 206°.

0,2375 g gaben 11,7 ccm Stickgas bei 18° und 767 mm Druck.
0,1799 g „ 0,1097 AgCl.

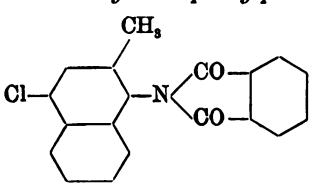
	Ber. für $C_{18}H_{12}ONCl$	Gef.
N	5,99	5,75
Cl	15,20	15,08

Zur Darstellung der *Benzoylverbindung* wurde 1 g der Base in wenig Benzol mit 0,6 g Benzoylchlorid und einigen Tropfen Pyridin eine Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene und zur Entfernung von salzsaurem Pyridin mit heißem Wasser ausgewaschene Verbindung wurde aus Toluol umkrystallisiert und so in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 236—237° erhalten.

0,2113 g gaben 8,2 ccm Stickgas bei 21° und 772 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{14}ONCl$	Gef.
N	4,72	4,52

4-Chlor-2-methyl-1-naphthylphthalimid,



Molekulare Mengen der Base und Phthalsäureanhydrid werden innig gemischt und im Ölbad eine halbe Stunde auf etwa 200° erhitzt. Die zuerst flüssige Schmelze erstarrt unter Wasserabspaltung und wird von

[1]) A. Kaufmann, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 3480 (1909).

Digitized by Google

etwa 170° an wieder flüssig. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol eventuell unter Zusatz von Tierkohle erhält man die Verbindung in flachen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 171°.

0,2316 g gaben 8,3 ccm Stickgas bei 19° und 766 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{12}O_2NCl$	Gef.
N	4,35	4,16

Verbindungen der Base mit 2,4-Dinitrochlorbenzol und Pikrylchlorid.

Kocht man molekulare Mengen der Base mit 2,4-Dinitrochlorbenzol oder Pikrylchlorid mit oder ohne Zusatz von geschmolzenem Natrium- bzw. Kaliumacetat in alkoholischer Lösung einige Zeit am Rückflußkühler, so erhält man, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, nur die Additionsverbindungen. Die Abspaltung von Salzsäure gelang auf keine Weise, auch nicht, wenn als Lösungsmittel Amylalkohol und als Salzsäurebindemittel Pyridin verwendet wurde.

Daß *Additionsprodukt mit 2,4-Dinitrochlorbenzol* krystallisiert aus Alkohol in schönen, roten, bei 78° schmelzenden Nadeln. Die Lösung in Benzin vom Siedep. 90 bis 100°, in dem sie ziemlich leicht löslich sind, ist heiß gelb, nach dem Erkalten rot gefärbt.

0,1924 g gaben 17,4 ccm Stickgas bei 22° und 754 mm Druck.
0,1953 g „ 0,1385 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{13}O_4N_3Cl_2$	Gef.
N	10,6	10,2
Cl	17,91	17,54

Für $C_{17}H_{13}O_4N_3Cl$ berechnet sich N 11,7, Cl 9,93.

Das *Additionsprodukt* der Base *mit Pikrylchlorid* wurde aus Benzin, Siedep. 90—100°, umkrystallisiert und in braunroten Nadeln vom Schmelzp. 119° erhalten.

0,1858 g gaben 0,1223 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{12}O_6N_4Cl_2$	Gef.
Cl	16,17	16,28

Digitized by Google

Die Base kuppelt nicht mehr mit Diazoverbindungen. Auf die Bedeutung dieser Tatsache für die Konstitution der Base wurde schon in der Einleitung hingewiesen.

Reduktion der Nitroverbindung mit Eisen und Essigsäure.

Da die Reduktion der Nitroverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure zu einer chlorhaltigen Base führte, wurde das 1-Amino-2-methylnaphthalin aus der Nitroverbindung mittelst Eisen und Essigsäure dargestellt.

In eine heiße Lösung bzw. Suspension von 11,5 g 1-Nitro-2-methylnaphthalin in 140 ccm 50 prozentiger Essigsäure trägt man allmählich 12 g Eisenpulver ein und beendigt die Reaktion durch mehrstündiges Kochen am Rückflußkühler. Die nach dem Erkalten als dunkelgefärbtes Öl teilweise ausgeschiedene Base wird durch Zusatz von etwas Salzsäure in das salzsaure Salz übergeführt, das sich in Form eines grauen Breies ausscheidet. Man behandelt nun entweder das abgesaugte Salz oder die ganze saure Flüssigkeit mit Wasserdampf, um Spuren der Nitroverbindung, die die Krystallisation der Base leicht verhindern, zu entfernen. Erst dann setzt man letztere durch Zusatz von Natronlauge in Freiheit und treibt sie mit Wasserdampf über. Im Destillat scheidet sie sich zunächst in Öltröpfchen aus, die aber nach einigem Stehen in der Kälte bald krystallinisch erstarren. Das *1-Amido-2-methylnaphthalin* (Formel VI) ist schwer in Wasser, leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich und krystallisiert aus Petroläther in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 32°, die sich aber an der Luft leicht rötlich färben. Trotz des niedrigen Schmelzpunktes besitzt es, wenn rein, eine ausgesprochene, große Krystallisationsfähigkeit. Die Ausbeute beträgt nach der Destillation mit Wasserdampf etwa 60—70 Proz. der theoretischen.

0,1965 g gaben 0,6077 CO_2 und 0,1233 H_2O.
0,1670 g „ 12,5 ccm Stickgas bei 17° und 759 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{11}H_{11}N$	Gef.
C	84,07	84,33
H	7,00	6,97
N	8,91	8,65

Das *salzsaure Salz* bildet farblose, leicht in Alkohol, schwer in Wasser lösliche Nadeln, die sich von etwa 230° an unter Zersetzung dunkel färben.

0,2136 g gaben 0,1563 AgCl.

	Ber. für $C_{11}H_{11}N.HCl$.	Gef.
HCl	18,34	18,09

Das *schwefelsaure Salz* krystallisiert aus Wasser, in dem es leichter wie das salzsaure löslich ist, in farblosen Nadeln, die sich an der Luft grau färben.

0,1980 g gaben 0,1109 $BaSO_4$.

	Ber. für $(C_{11}H_{11}N)_2.H_2SO_4$	Gef.
H_2SO_4	23,78	23,53

Die *Acetylverbindung*, die aus der Base in Benzollösung mittelst Essigsäureanhydrid dargestellt wurde, krystallisiert aus Benzol, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, in farblosen, langen, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 188°.

0,1991 g gaben 0,5733 CO_2 und 0,1230 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{13}ON$	Gef.
C	78,39	78,52
H	6,53	6,86

Die in der gleichen Weise mittelst Benzoylchlorid dargestellte *Benzoylverbindung* krystallisiert aus Toluol in farblosen Blättchen vom Schmelzp. 180°.

0,1939 g gaben 9,4 ccm Stickgas bei 20° und 772 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{15}ON$	Gef.
N	5,37	5,61

2-Methyl-1-naphthylphthalimid. Das durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen der Base und Phthalsäureanhydrid erhaltene Kondensationsprodukt krystallisiert aus Alkohol in farblosen, feinen, flachen Nadeln und schmilzt bei 233—234°.

0,1979 g gaben 8,9 ccm Stickgas bei 21° und 770 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{13}O_2N$	Gef.
N	4,81	5,16

Digitized by Google

Verbindungen der Base mit 2,4-Dinitrochlorbenzol und Pikrylchlorid.

Ebenso wie die chlorhaltige Base gab auch das 1-Amino-2-methylnaphthalin mit 2,4-Dinitrochlorbenzol und Pikrylchlorid nur Additionsprodukte, obwohl wie dort die Einwirkung der Verbindungen unter den verschiedensten Bedingungen stattfand. Es konnte weder durch Zusatz von geschmolzenem Natrium- oder Kaliumacetat noch von Pyridin zur methyl-, äthyl- oder amylalkoholischen Lösung der Komponenten Salzsäureabspaltung erzielt werden.

Die *Additionsverbindung mit 2,4-Dinitrochlorbenzol* krystallisiert aus Benzin vom Siedep. 90—100° — die heiße Lösung ist gelb, die kalte rot gefärbt —, in roten Nadeln vom Schmelzp. 93—94°.

0,1935 g gaben 0,4045 CO_2 und 0,0745 H_2O.
0,2053 g „ 0,0792 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{14}O_4N_3Cl$	Gef.
C	56,82	56,99
H	3,92	4,27
Cl	9,75	9,52

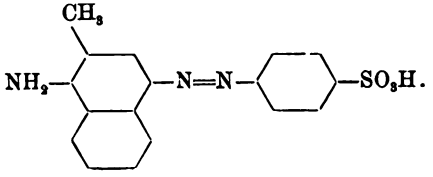
Die *Additionsverbindung mit Pikrylchlorid* bildet dunkle, braunrote Nadeln, die ziemlich leicht in Benzin vom Siedep. 90—100° und in Alkohol löslich sind. Der Schmelzpunkt, der schwer scharf abzulesen ist, liegt anscheinend bei 129—130°.

0,1907 g gaben 22,8 ccm Stickgas bei 19° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{13}O_6N_4Cl$	Gef.
N	13,85	13,78

Azofarbstoff aus 1-Amino-2-methylnaphthalin und Diazobenzolsulfosäure.

p-Benzolsulfosäure-4-azo-1-amino-2-methylnaphthalin,



Digitized by Google

Man gibt zu der erkalteten Lösung von 3,15 g -1Amino-2-methylnaphthalin in 3 g konz. Schwefelsäure und 250 ccm Wasser, die nur wenig vom schwefelsauren Salz wieder ausscheidet, allmählich unter Rühren und Eiskühlung die in üblicher Weise diazotierte Lösung von 3,9 g sulfanilsaurem Natrium mitsamt der ausgeschiedenen Diazobenzolsulfosäure hinzu und vervollständigt die sogleich eintretende Abscheidung des Farbstoffs durch Stehenlassen und schließlich durch Erwärmen. Der Farbstoff bildet rote Nadeln, nach dem Trocknen eine grünschimmernde Krystallmasse, die beim Verreiben ein bordeauxrotes Pulver bildet. Er ist unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Konz. Schwefelsäure löst ihn mit intensiv violetter, rauchende Schwefelsäure mit carminroter Farbe, unter Bildung einer wasserlöslichen, roten Sulfosäure. Die Nüance ähnelt sehr der des Farbstoffs aus α-Naphthylamin und Diazobenzolsulfosäure.

Zur Analyse wurde das aus reinstem Ausgangsmaterial dargestellte Rohprodukt verwendet.

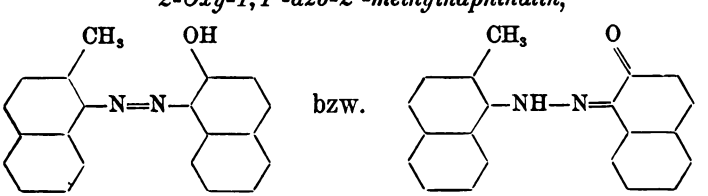
0,1914 g gaben 19,8 ccm Stickgas bei 19° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{15}O_3N_3S$	Gef.
N	12,31	11,96

Von den *Salzen* bildet das Natriumsalz: gelbe, glän- Nadeln; das Kaliumsalz: orangerote Nadeln; das Bariumsalz: rote Nadeln; das Calciumsalz: lange, orangerote Nadeln; das Bleisalz: feine, violette Nadeln; das Kupfersalz: violette Nadeln; das Silbersalz: braunrote, kurze Nadeln.

Oxyazofarbstoff aus 1-Amino-2-methylnaphthalin und β-Naphthol.

2-Oxy-1,1'-azo-2'-methylnaphthalin,



Digitized by Google

2,4 g 1-Amino-2-methylnaphthalin werden mit 5,5 g Salzsäure, spez. Gew. 1,12, und der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert. Die filtrierte Lösung läßt man langsam in eine eiskalte Lösung von 2,2 g β-Naphthol in etwa 100 ccm Wasser, die unter Zusatz von 0,6 g Natriumhydrat und 3 g krystallisierter Soda dargestellt war, eintropfen und filtriert den sofort als bordeauxroten Niederschlag abgeschiedenen Farbstoff nach etwa zwölfstündigem Stehen ab. Getrocknet bildet er eine intensiv rote, krystallinische Masse mit Goldglanz. Der Farbstoff ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Benzin, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol. Aus allen diesen Lösungsmitteln gelang es nicht ihn gut krystallisiert zu erhalten; es bildeten sich stets beim Einengen unfiltrierbare, violette, goldglänzende Häutchen. Schließlich wurde gefunden, daß er sehr schön aus einem Gemisch von Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff krystallisiert, wenn man die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt und auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Krystallisation einengt. Man erhält ihn so in glänzenden, braunroten Krystallen von grünlich goldenem Metallschimmer, die bei 162—163° schmelzen und zerrieben ein rotes Pulver geben.

0,1850 g gaben 15,7 ccm Stickgas bei 26° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{16}ON_2$	Gef.
N	8,97	9,31

Konz. Schwefelsäure löst den Farbstoff kalt unverändert mit blauvioletter, rauchende Schwefelsäure mit carminroter Farbe unter Bildung einer wasserlöslichen, roten Sulfosäure. In kalter Natronlauge ist der Farbstoff unlöslich, was für seine Auffassung als orthochinoide Verbindung (siehe Formel) spricht.

2-Methyl-1-naphthol aus 1-Amino-2-methylnaphthalin (Formel VI).

Die Umwandlung des Aminomethylnaphthalins in das entsprechende Naphthol erwies sich anfangs als äußerst

Digitized by Google

schwierig und gelang erst dann, als die Eigenschaften dieser Verbindung so weit zu überblicken waren, daß die erforderliche Versuchsanordnung getroffen werden konnte. Die Zersetzung der Diazoverbindung, die unter den verschiedensten Bedingungen vorgenommen wurde, ergab erst ein schmieriges Reaktionsprodukt, das auf keine Weise zu reinigen war. Erst als hauptsächlich auf Grund der theoretischen in der Einleitung erwähnten Überlegungen erkannt war, daß das entstehende Methylnaphthol eine außerordentlich leicht oxydierbare Verbindung sein mußte, wurde die Ursache des Mißerfolges in der Anwesenheit von Sauerstoff bzw. Luft gefunden. Es gelang ohne weiteres, das gesuchte Naphthol in großer Reinheit und ziemlich guter Ausbeute zu erhalten, als die ganze Operation in einer indifferenten Atmosphäre vorgenommen wurde. In einem 1 Liter-Rundkolben, der mit einem dreifach durchbohrten Stopfen versehen ist, erhitzt man 200 g 70 prozentiger Schwefelsäure zum Sieden. Der Kolben ist einerseits mit einem Kühler, der mittelst Stopfen luftdicht an eine Vorlage, z. B. eine Saugflasche angeschlossen ist, verbunden, während durch die zweite Öffnung des Stopfens ein Tropftrichter, durch die dritte ein Einleitungsrohr führt, das mittelst T-Stück mit einer Kohlensäurebombe und einem Dampfentwickler nebst Dampfüberhitzer in Verbindung steht. Nachdem man alle Luft im Apparat durch Kohlensäure verdrängt hat, läßt man langsam aus dem Tropftrichter die diazotierte und zur Entfernung von geringen Verunreinigungen filtrierte Lösung der Base — 4,8 g Base in 5,5 g konz. Schwefelsäure und etwa 80 ccm Wasser nebst der erforderlichen Menge Nitritlösung — in die im Kochen erhaltene Schwefelsäure einfließen und leitet gleichzeitig unter weiterem Durchleiten von Kohlensäure auf 140 bis 150° überhitzten Wasserdampf ein. Das Naphthol geht anfangs rasch, später langsamer über und scheidet sich schon z. T. in dem Kühlrohr in farblosen sich bald rötlich färbenden Nadeln ab. Wenn nichts mehr über-

Digitized by Google

geht, stellt man den Dampf ab und läßt im Kohlensäurestrom erkalten. Im Kolben bleibt eine mehr oder weniger beträchtliche Menge einer dunkel gefärbten, krystallinischen, bisweilen auch etwas schmierigen Substanz zurück. Das in der Vorlage ausgeschiedene Naphthol filtriert man in einer Kohlensäureatmosphäre ab, äthert das Filtrat, das noch ziemlich viel Naphthol gelöst enthält, aus und krystallisiert die ganze Menge nach dem Trocknen aus Petroläther eventuell unter Zusatz von etwas Tierkohle um. Man erhält das Naphthol so in farblosen, feinen Nadeln vom Schmelzp. 61°, die sich an der Luft rasch rötlich färben. Es ist leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer nur in Petroläther. Konz. Schwefelsäure löst es mit schön grüner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in rosa übergeht.

0,1332 g gaben 0,4068 CO_2 und 0,0768 H_2O.
0,116 g „ in 15,90 g Phenol 0,43° Depression.
0,1487 g „ „ 14,30 g „ 0,49° „ .

	Ber. für $C_{11}H_{10}O$	Gef.
C	83,54	83,30
H	6,32	6,40
M	158	117,15

Mit Oxydationsmitteln gibt eine wäßrige Lösung des Naphthols einen roten flockigen Niederschlag, so mit Wasserstoffsuperoxyd oder Ferricyankalium. Eisenchlorid erzeugt einen weißen Niederschlag, der sich aber nach einiger Zeit, sofort beim Erwärmen rot färbt. Chlorkalklösung gibt nur eine rotgelbe Färbung, aber keinen Niederschlag. Das angebliche 2-Methyl-1-naphthol von Fittig und Liebmann[1]) gibt mit Eisenchlorid einen weißen, mit Chlorkalklösung einen grünen Niederschlag.

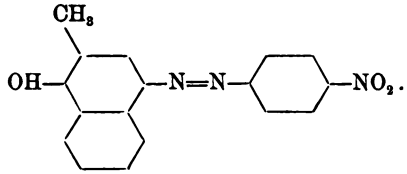
Zur Charakterisierung des Naphthols wurde zunächst die Darstellung der Benzoylverbindung versucht. Es gelang aber nicht ein krystallisiertes analysenreines Produkt zu erhalten. Auch die Umsetzung mit m-Nitrobenzoylchlorid führte zu keinem brauchbaren Resultat.

[1]) Siehe Einleitung.

Digitized by Google

Farbstoff aus p-Nitrobenzoldiazochlorid und Methylnaphthol.

p-Nitrobenzol-4-azo-2-methyl-1-naphthol,



Eine aus 1,38 g p-Nitranilin bereitete klare Lösung von p-Nitrobenzoldiazochlorid in 100 ccm Wasser wird tropfenweise zu einer abgekühlten Lösung von 1,6 g Naphthol mit 0,4 g Ätznatron in 100 ccm Wasser hinzugefügt, die mit etwas Natriumacetat versetzt und mit Essigsäure genau neutralisiert war. Der Farbstoff fällt sofort in roten Flocken aus. Er ist schwer löslich in Eisessig und Xylol, sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol, Toluol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Nitrobenzol, das ihn beim Erwärmen leicht löst. Man erhält ihn daraus in mikroskopischen ziegelroten, meist zu größeren Aggregaten vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 267—268°.

0,1912 g gaben 24,4 ccm Stickgas bei 28° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{13}O_3N_3$	Gef.
N	13,68	13,90

Konz. Schwefelsäure löst den Farbstoff unverändert mit blauvioletter, rauchende Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, letztere führt ihn beim Erwärmen in eine wasserlösliche gelbe Sulfosäure über. Mit alkoholischer Kalilauge gibt er die für den analogen Farbstoff aus α-Naphthol und p-Nitrobenzoldiazochlorid von Otto N. Witt und Kopetschni[1]) beobachtete charakteristische prachtvolle Blaufärbung.

2,2'-Dimethyl-4,4'-dinaphthol-(1,1') oder 2,2'-Dimethyl-4,4'-dinaphtho-1,1'-hydrochinon (Formel VIII).

Wie schon erwähnt, bleibt bei der Destillation des Naphthols mit überhitztem Wasserdampf im Kolben ein dunkelgefärbter Rückstand, der mehr oder weniger stark

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1144 (1912).

Digitized by Google

verschmiert ist. Zur Reinigung, die wegen der leichten Oxydierbarkeit der Verbindung mit Verlusten verbunden ist, löst man ihn unter Zusatz von Hydrosulfit oder Zinkstaub in verdünnter Natronlauge, filtriert vom Ungelösten ab, kocht das Filtrat nochmals unter Zusatz eines Reduktionsmittels mit Tierkohle und filtriert direkt in Salzsäure, worauf sich die Verbindung in bräunlichen Flocken abscheidet. Der abgesaugte Niederschlag wird nach dem Trocknen in Schwefelkohlenstoff, in dem er ziemlich leicht löslich ist, abermals mit Tierkohle behandelt und die nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs zurückbleibende krystallinische Verbindung noch ein oder mehrere Male aus Benzin vom Siedep. 120 bis 130°, in dem sie sich schwer löst, umkrystallisiert. Man erhält so große stark glänzende, meist von ganz geringen Spuren nicht entfernbarer Verunreinigungen etwas gefärbte Tafeln, die anscheinend unter Zersetzung — eine scharfe Beobachtung ist wegen der Dunkelfärbung der Substanz nicht möglich — gegen 235° schmelzen. Der Analyse, der Molekulargewichtsbestimmung und dem ganzen Verhalten nach liegt das dem Methylnaphthol entsprechende Dinaphthol vor.

0,1804 g gaben 0,5542 CO_2 und 0,0950 H_2O.
0,1433 g „ in 13,44 g Phenol 0,28° Depression.
0,1236 g „ „ 14,15 g „ 0,18° „

	Ber. für $C_{22}H_{18}O_2$	Gef.
C	84,04	83,79
H	5,73	5,89
M	314	275 349

Konz. Schwefelsäure löst das Dinaphthol unverändert mit intensiv grüner Farbe. Mit Ferricyankalium gibt die alkalische Lösung des Dinaphthols einen roten Niederschlag, mit Wasserstoffsuperoxyd nur eine geringe Färbung. In Übereinstimmung mit seiner Konstitution kuppelt es nicht mehr mit Diazobenzolsulfosäure.

Die Ausbeute an Naphthol und Dinaphthol aus der Base schwankt, indem bald mehr von dem einen, bald

Digitized by Google

mehr von dem andern erhalten wird und bei der Reinigung namentlich des Dinaphthols große Verluste entstehen. Man kann die Ausbeute an beiden Verbindungen zusammen mit durchschnittlich 40—50 Proz. der theoretischen annehmen.

Zur Darstellung der *Acetylverbindung* wurde das Dinaphthol mit dem gleichen Gewicht geschmolzenem Kaliumacetat in der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid etwa 2 Stunden am Rückflußkühler und dann unter Zusatz von etwas Wasser — um das überschüssige Anhydrid zu zerstören — nochmals kurze Zeit gekocht. Der nach dem Erkalten bzw. Einengen ausgeschiedene krystallinische Niederschlag ist ziemlich leicht löslich in heißem Benzin vom Siedep. 120—130° und wurde daraus unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält die Diacetylverbindung so in farblosen Tafeln vom Schmelzp. 235—236°, die wohl infolge ihres Perlmutterglanzes einen Stich nach Rosa haben. Sie ist unlöslich in Alkalien, löslich mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure, indem sie unter Abspaltung der Acetylgruppen wieder in das Dinaphthol übergeht.

0,1655 g gaben 0,4758 CO_2 und 0,0825 H_2O.

	Ber. für $C_{36}H_{22}O_4$	Gef.
C	78,39	78,39
H	5,52	5,58

2,2'-Dimethyl-1,1'-dinaphthon (Formel IX).

Wie schon erwähnt, entsteht sowohl aus dem Naphthol, wie aus dem Dinaphthol mit Oxydationsmitteln sehr leicht dieselbe rote Verbindung. Zunächst wurde versucht, den mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung erhaltenen roten Niederschlag, der, da er sich als kaum filtrierbar erwies, in Äther oder Benzol aufgenommen wurde und durch Verdunsten des Lösungsmittels als braunrote Masse zurückblieb, durch Krystallisation zu reinigen. Am meisten geeignet erwies sich Benzin vom Siedep. 120

Digitized by Google

bis 130°, doch wurde er auch hieraus nur als mikrokrystallinisches rotes Pulver erhalten.

Bessere Resultate ergab die Oxydation in saurer Lösung. Man löst das Naphthol in der 10—12fachen Menge Eisessig und fügt unter Erwärmen etwa das $1^1/_2$fache der berechneten Menge einer 5prozentigen Eisessig-Chromsäurelösung hinzu. Die Lösung färbt sich dunkelrot und scheidet nach kurzem mäßigen Erwärmen Krystalle ab, die man nach dem Erkalten absaugt und vorsichtig mit etwas Eisessig wäscht. Man erhält das Chinon so in einer Ausbeute von etwa 20—30 Proz. in schönen stark metallglänzenden, grünlich schimmernden Nadeln, die unter dem Mikroskop die Form roter Stäbchen zeigen. Verrieben bildet die Verbindung ein carminrotes Pulver. Sie hat keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich ohne zu sublimieren von etwa 250° ab; Eisessig und Alkohol lösen das Chinon ziemlich leicht mit intensiv roter Farbe.

0,1480 g gaben 0,4569 CO_2 und 0,0705 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{16}O_2$	Gef.
C	84,61	84,20
H	5,13	5,32

Mit Natronlauge und Hydrosulfit bzw. Zinkstaub ist das Chinon leicht reduzierbar, aus der alkalischen Lösung scheiden sich auf Zusatz von Säuren weiße Flocken ab, die als das Dinaphthol identifiziert wurden.

In alkoholischer Lösung führt das Chinon Hydrocörulignon in Cörulignon über. Ebenso gibt es mit Hämatoxylin, wenn auch erst beim Erwärmen der alkoholischen Lösung, eine intensive Rotfärbung.[1])

Auf dieselbe Weise erhält man aus dem Dinaphthol das Chinon, nur braucht man, da hier nur zwei — beim Naphthol vier — Wasserstoffatome wegzuoxydieren sind, auch nur die Hälfte der zur Oxydation des Naphthols erforderlichen Menge Chromsäure.

[1]) Willstätter u. Parnas, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 1408 (1907).

Digitized by Google

Anhang.

Über die Verbindungen der Xylidine mit 2,4-Dinitrochlorbenzol oder Pikrylchlorid.

Aus den in der Einleitung dargestellten Gründen wurde die Einwirkung von 2,4-Dinitrochlorbenzol bzw. Pikrylchlorid auf das vicinale Xylidin untersucht; nur vergleichsweise wurden auch die bisher unbekannten Einwirkungsprodukte von 2,4-Dinitrochlorbenzol auf einige andere Xylidine dargestellt.

Das Einwirkungsprodukt von 2,4-Dinitrochlorbenzol auf das vic. Xylidin[1]) ist infolge seines niedrigen Schmelzpunktes und seiner großen Löslichkeit nur in stark konz. Lösung zu erhalten. Kocht man eine Lösung von 1 g Dinitrochlorbenzol und 0,6 g vic. Xylidin in 5 bis 10 ccm Methylalkohol (bzw. Benzin vom Siedep. 90 bis 100°) einmal auf und läßt dann rasch erkalten, so scheiden sich orangerote Nadeln ab, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig eisgekühltem Lösungsmittel den Schmelzp. 25° zeigen. Da beim Versuch sie umzukrystallisieren Zersetzung eintrat, wurde das Rohprodukt analysiert.

0,2012 g gaben 21,7 ccm Stickgas bei 20° und 762 mm Druck.

Für das Additionsprodukt $C_{14}H_{14}O_4N_3Cl$

	Ber.	Gef.
N	12,97	12,46

Das Substitutionsprodukt $C_{14}H_{13}O_4N_3$ erfordert 14,62 Proz. Stickstoff.

Es gelang weder durch Zusatz von einem zweiten Molekül Xylidin noch von geschmolzenem Kaliumacetat ein Substitutionsprodukt zu erhalten. In einem höher siedenden Lösungsmittel, z. B. Amylalkohol, schied sich überhaupt nichts bzw. nur eine schmierige Masse aus.

Additionsprodukt von Pikrylchlorid und vic. Xylidin.

Da nach Busch und Pungs[2]) bei der Einwirkung von 1 Mol. Pikrylchlorid auf 2 Mol. vic. Xylidin nur das

[1]) Von den chem. Fabriken zu Thann und Mülhausen.

[2]) Journ. prakt. Chem. [2] 79, 546 (1909).

Digitized by Google

Substitutionsprodukt vom Schmelzp. 212° entsteht, so wurde der Versuch bei Abwesenheit eines säurebindenden Mittels — in diesem Falle eines Moleküls der Base — ausgeführt. Wenn man zu einer Lösung von 1,25 g Pikrylchlorid in 10—15 ccm Methylalkohol tropfenweise 0,6 g vic. Xylidin hinzusetzt, so scheidet sich sofort eine rote Verbindung ab, die man nach einmaligem Aufkochen und Wiederabkühlen absaugt und mit wenig Methylalkohol auswäscht. Man erhält so rote Nadeln vom Schmelzp. 68°,

0,1986 g gaben 25,4 ccm Stickgas bei 19° und 760 mm Druck.

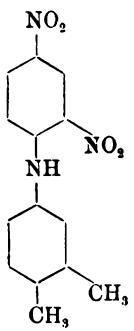
Additionsprodukt $C_{14}H_{13}O_6N_4Cl$

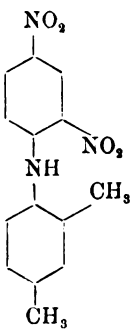
	Ber.	Gef.
N	15,18	14,71

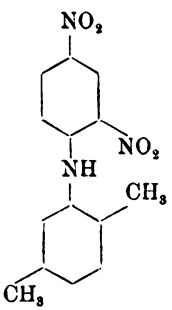
Das Substitutionsprodukt $C_{14}H_{12}O_6N_4$ verlangt 16,86 Proz. Stickgas.

Die Verbindung ist äußerst unbeständig und geht schon beim Liegen an feuchter Luft und längerem Kochen der methylalkoholischen Lösung, indem ihre rote Farbe in gelb umschlägt, in das gelbe Substitutionsprodukt vom Schmelzp. 212° über. Es gelang daher auch nicht sie umzukrystallisieren.

Die anderen untersuchten Xylidine geben mit 2,4-Dinitrochlorbenzol die normalen bisher nicht dargestellten Substitutionsprodukte. Sie wurden durch kurzes Kochen von einem Molekül 2,4-Dinitrochlorbenzol mit zwei Molekülen der Base bzw. einem Molekül Base und einem Molekül geschmolzenem Kaliumacetat dargestellt.







Digitized by Google

I. *2,4-Dinitro-3',4'-dimethyldiphenylamin.* Aus Benzin Siedep. 90—100° orangegelbe Nadeln vom Schmelzp. 141°.

0,1745 g gaben 22,3 ccm Stickgas bei 20° und 768 mm Druck.

II. *2,4-Dinitro-2',4'-dimethyldiphenylamin.* Aus Alkohol gelbe Nadeln vom Schmelzp. 156°.

0,1827 g gaben 24,1 ccm Stickgas bei 22° und 760 mm Druck.

III. *2,4-Dinitro-2',5'-dimethyldiphenylamin.* Aus Alkohol orangerote Nadeln vom Schmelzp. 150°.

0,1767 g gaben 23,0 ccm Stickgas bei 21° und 766 mm Druck.

	Ber. für	Gef.		
	$C_{14}H_{13}O_4N_3$	I	II	III
N	14,62	14,71	14,87	14,86

Mitteilungen aus dem chemischen Institut des Physikalischen Vereins und der Akademie zu Frankfurt a. M.

Synthese höherer Indandione;

von *Martin Freund* und *Karl Fleischer.*

[Dritte Abhandlung.[1])]

(Eingelaufen am 22. Oktober 1913.)

Die in der zweiten Abhandlung[2]) besprochenen Resultate, welche insbesondere den Abbau der Naphthdimethylindandione und Acenaphthdimethylindandione, sowie die Festlegung der Konstitution dieser Substanzen und ihrer Derivate betreffen, haben uns veranlaßt, die früher in der Diäthylreihe[3]) gewonnenen Ergebnisse mit Hilfe der neuerdings angewendeten Methoden nachzuprüfen und zu

[1]) Vgl. diese Annalen **373**, 291 (1910); **399**, 182 (1913).

[2]) Diese Annalen **399**, 182 (1913).

[3]) Diese Annalen **373**, 291 (1910).

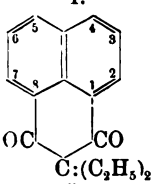
Digitized by Google

ergänzen, um weitere Beweise für die Konstitution der Diäthylindandione und deren Derivate beizubringen.

In der vorliegenden Untersuchung ist es zunächst gelungen, durch direkten Abbau der früher[1]) beschriebenen drei isomeren Naphthdiäthylindandione zu Naphthalinorthodicarbonsäuren die Konstitution dieser Verbindungen sicherzustellen.

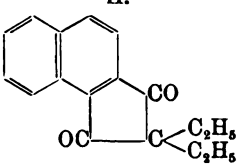
Bei der Einwirkung von Diäthylmalonylchlorid auf Naphthalin hatten wir drei Isomere von der Zusammensetzung $C_{17}H_{16}O_2$ erhalten.[2]) Für diese drei Substanzen, von denen zwei krystallisiert (Schmelzp. 79—81° und 120,5—122°) und die dritte (Siedep. 210—212° bei 6 mm) ölig waren, hatten wir drei Formeln ins Auge gefaßt, die auf Grund einer indirekten Beweisführung in folgender Weise auf die drei Isomeren verteilt wurden:

I.



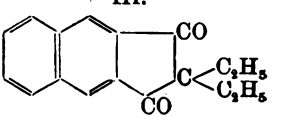
Öl

II.



Schmelzp. 79—81°

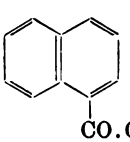
III.



Schmelzp. 120,5—122°

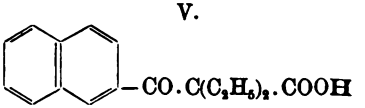
Die durch hydrolytische Spaltung aus dem 1,2- und 2,3-Naphthdiäthylindandion entstehenden Säuren $C_{17}H_{18}O_3$ waren von uns als α- bzw. β-Naphthoyldiäthylessigsäuren (IV und V) aufgefaßt worden, und zwar vornehmlich des-

IV.



Schmelzp. 165—166°

V.



Schmelzp. 128—130°

halb, weil bei der Oxydation der Säure vom Schmelzpunkt 128—130° die 1,2,4-Benzoltricarbonsäure (Trimellithsäure) sich gebildet hatte.

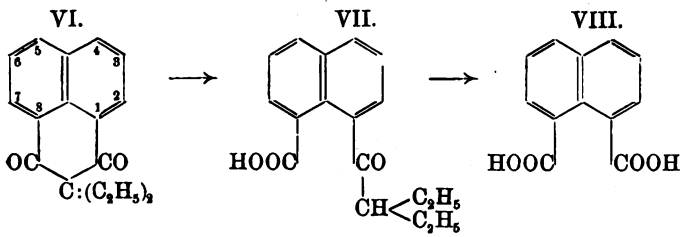
[1]) Diese Annalen **373**, 299, 316 (1910).

[2]) Diese Annalen **373**, 317 (1910).

Digitized by Google

Neuerdings ist es uns gelungen, auch das ölige 1,8-Indandion hydrolytisch zu einer Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{18}O_3$ (Schmelzp. 152°) aufzuspalten und alle drei isomeren Spaltsäuren durch Oxydation zu bekannten Naphthalinorthodicarbonsäuren abzubauen, wodurch die Konstitution der Spaltsäuren wie auch der zugehörigen Indandione mit Sicherheit bewiesen wird.

Die aus dem öligen Indandion gewonnene Spaltsäure (Schmelzp. 152°) liefert bei der Oxydation *Naphthalsäure* (VIII). Daraus geht hervor, daß sowohl die Säure wie auch das Indandion 1,8-Substitutionsprodukte des Naphthalins sind, und es wären demnach Aufspaltung und Oxydation in folgender Weise zu formulieren:



Die Spaltsäure vom Schmelzp. 152° ist demnach als *Naphthalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure* (VII), das zugrunde liegende Indandion als *1,8-Naphthdiäthylindandion*[1]) (VI) zu bezeichnen.

Aus der bei 128—130° schmelzenden Spaltsäure, die aus dem bei 120,5—122° schmelzenden Indandion entsteht, wurde durch Oxydation die von uns früher bebeschriebene *2,3-Naphthalindicarbonsäure*[2]) erhalten.

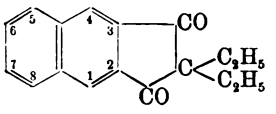
---

[1]) Obzwar kein echtes Indandion, weil die Substanz keinen Fünfring enthält, haben wir dieselbe aus Gründen der Einfachheit der Nomenklatur hier wie bereits in den früheren Mitteilungen in Analogie zu den in gleicher Weise entstehenden Isomeren als 1,8-Indandion angesprochen. In gleicher Weise sind wir bei den entsprechenden Periverbindungen des Acenaphthens verfahren.

[2]) Diese Annalen **399**, 187, 213 (1913).

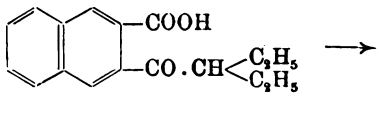
Digitized by Google

IX.



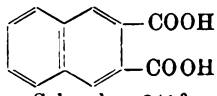
Schmelzp. 120,5—122°

X.



Schmelzp. 128—130°

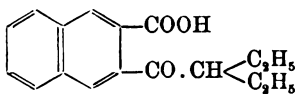
XI.



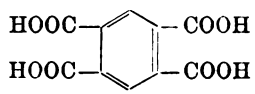
Schmelzp. 241°

Hieraus geht hervor, daß die Spaltsäure vom Schmelzpunkt 128—130° nicht, wie bisher angenommen, ein Mono- sondern ein *Di*substitutionsprodukt des Naphthalins ist. Demzufolge ist die frühere Bezeichnung „*β*-Naphthoyldiäthylessigsäure" abzuändern in „*Naphthalin-2-diäthylacetyl-3-carbonsäure*". Wenn wir früher als Abbauprodukt dieser Säure, wie oben erwähnt, eine Benzoltricarbonsäure isoliert haben, so ist dies dadurch zu erklären, daß bei der heftig verlaufenden Oxydation mit Salpetersäure im Rohr, aus der primär sich bildenden 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure XIII, 1 Mol. Kohlensäure abgespalten wurde.

XII.



XIII.



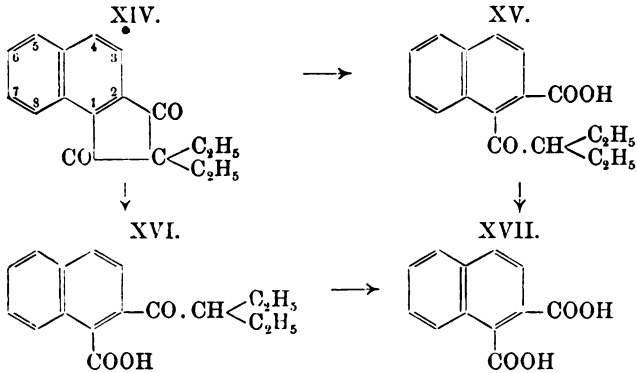
Die 2,3-Naphthalindicarbonsäure haben wir bei dieser Gelegenheit durch einige neue Derivate charakterisiert.

Beim Abbau der aus dem dritten Naphthdiäthylindandion (Schmelzp. 79—81°) entstehenden Spaltsäure vom Schmelzp. 166° wurde die von Cleve[1]) beschriebene 1,2-Naphthalindicarbonsäure erhalten; daraus geht hervor, daß auch diese Spaltsäure als 1,2-Disubstitutionsprodukt des Naphthalins anzusehen ist und demgemäß die bisherige Auffassung der Säure als *α*-Naphthoyldiäthylessigsäure verlassen werden muß. Das zugrunde liegende Indandion, dem die unsymmetrische Formel des 1,2-Napth-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 2476 (1892).

Digitized by Google

diäthylindandions (XIV) zuzuerteilen ist, kann bei der Aufspaltung zwei Säuren geben[1]): die Naphthalin-1-diäthylacetyl-2-carbonsäure (XV) und die Naphthalin-2-diäthylacetyl-1-carbonsäure (XVI). Da beide Säuren bei der Oxydation 1,2-Naphthalindicarbonsäure (XVII) liefern können, ist eine Entscheidung darüber, welcher Formel der Vorzug zu geben ist, auf diesem Wege nicht möglich. Wir bezeichnen daher diese Spaltsäure als *Naphthalin-1(2)-diäthylacetyl-2(1)-carbonsäure.*



Zusammenfassend läßt sich über den Abbau der drei isomeren Naphthdiäthylindandione sagen, daß er unsere frühere Auffassung von der Konstitution dieser Körper bestätigt hat, hingegen den Vorgang der Aufspaltung und die Konstitution der von den Indandionen sich ableitenden Spaltsäuren in einem neuen Lichte erscheinen läßt.

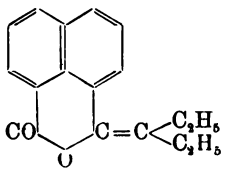
Ein weiterer Beweis für die Konstitution der drei Spaltsäuren ist in ihrem Verhalten beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zu erblicken. In derselben Weise, wie wir das bereits bei den Spaltsäuren der Dimethylindandione beschrieben[2]) haben, gehen hierbei die drei isomeren Naphthalindiäthylacetylcarbonsäuren unter Wasserabgabe in Lactone über, die den Indandionen isomer

[1]) Vgl. diese Annalen **399**, 187 (1913).
[2]) Diese Annalen **399**, 188 (1913).

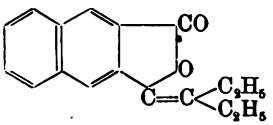
Digitized by Google

sind. Auf diese Weise wurden aus der Naphthalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure und der Naphthalin-2-diäthylacetyl-3-carbonsäure zwei Lactone erhalten, die, der früher[1]) bereits angewendeten Nomenklatur folgend, als *Lacton der Naphthalin-1-diäthylacetyl(enol)-8-carbonsäure* (Schmelzp. 84°) und *Lacton der Naphthalin-2-diäthylacetyl-(enol)-3-carbonsäure* (Schmelzp. 129°) zu bezeichnen und durch die Formeln XVIII bzw. XIX wiedergegeben sind:

XVIII.

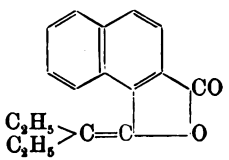


XIX.

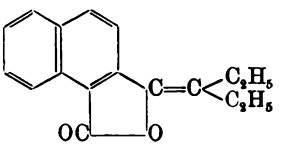


Auch aus der Naphthalin-1(2)-diäthylacetyl-2(1)-carbonsäure läßt sich ein Lacton gewinnen (Schmelzp. 128°) welchem, entsprechend den beiden für die Säure in Betracht kommenden Formeln XV und XVI, Formel XX oder XXI zuzuschreiben ist.

XX.



XXI.

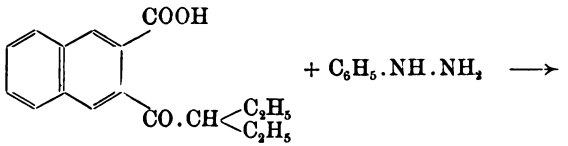


Es ist aber bemerkenswert, daß sich in diesem Fall die Lactonbildung ungleich schwerer vollzieht wie bei den in der 1,8- und 2,3-Stellung substituierten Säuren, eine Tatsache, die in Übereinstimmung steht mit den in der Dimethylreihe gemachten Erfahrungen, wo sich die Naphthalin-1(2)-dimethylacetyl-2(1)-carbonsäure überhaupt nicht in ein Lacton überführen ließ. Diese eigentümliche Sonderstellung, welche die in 1,2-Stellung substituierten Naphthindandionspaltsäuren einnehmen, ist jedenfalls sterischen Ursachen zuzuschreiben.

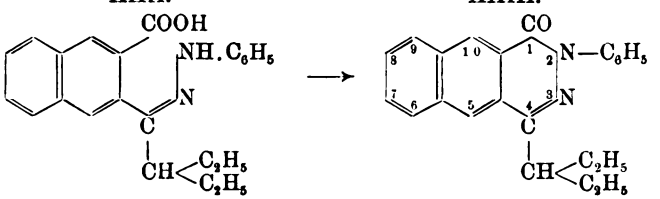
[1]) Diese Annalen **399**, 189 (1913).

Digitized by Google

Räumliche Verhältnisse sind wohl auch der Grund, weshalb sich das 2,3-Naphthdiäthylindandion mit Phenylhydrazin *nicht* kondensieren läßt, während die nach Sprengung des Indandionrings entstehende Ketosäure zu einer solchen Kondensation befähigt ist, wobei ein bei 175° schmelzender, neutraler Körper von der Zusammensatzung $C_{23}H_{22}ON_2$ isoliert wurde. Dies weist darauf hin, daß aus dem primär entstehenden Phenylhydrazon (XXII) ein Molekül Wasser unter Ringschluß und Bildung von *Naphthalin-1-keto-2-phenyl-4-γ-pentyl-2,3-diazin*[1]) (XXIII) ausgetreten ist.



XXII. XXIII.



Hingegen ist es nicht gelungen, die Naphthalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure mit Phenylhydrazin zur Kondensation zu bringen. Es liegt hier offensichtlich eine sterische Hinderung vor, ein Verhalten, das an die Anomalie der Naphthalsäure bei verschiedenen Reaktionen (z. B. Esterifizierung) erinnert.

Im Anschluß an diese Untersuchungen haben wir das Studium der beiden isomeren Acenaphthdiäthylindandione[2]) wieder aufgenommen. Für die Konstitution dieser Substanzen, die wir früher als α- und β-Acenaphthdiäthylindandion bezeichnet haben, ist keine feste Ent-

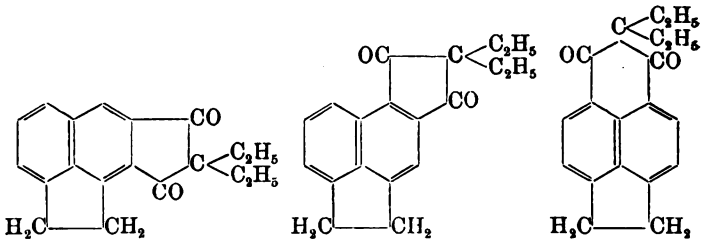
[1]) Bei der Zählung der Atome folgen wir dem Vorschlag in Richters Kohlenstofftabellen 1900, 24.

[2]) Diese Annalen 373, 301, 322 (1910).

Digitized by Google

scheidung getroffen worden, jedoch wurden von den drei[1]) möglichen Konfigurationen die Formeln XXIV und XXV ins Auge gefaßt, während die dritte Formel XXVI nach dem damaligen Stand der Kenntnis als weniger wahrscheinlich betrachtet wurde.

XXIV. XXV. XXVI.



In der vorliegenden Arbeit ist besonders das in größerer Menge erhältliche α-Acenaphthdiäthylindandion (Schmelzp. 153—155°) einer genaueren Untersuchung unterworfen worden, die die Natur dieser Verbindung als *Peri*verbindung erwiesen hat.

Bereits in der ersten Abhandlung haben wir gezeigt[2]), daß das Acenaphthdiäthylindandion vom Schmelzpunkt 153—155° durch Alkali zu einer um ein Molekül Wasser reicheren Säure (Schmelzp. 163—164°) aufgespalten werden kann. Es wurde nun neuerdings gefunden, daß diese Säure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in ganz ähnlicher Weise wie die Spaltsäuren der Naphthdiäthylindandione unter Wasserabspaltung in ein Lacton der Zusammensetzung $C_{19}H_{18}O_2$ (Schmelzp. 108—109°) übergeht, das bei der Oxydation in das von uns beschriebene *Acenaphthen-5,6-dicarbonsäureanhydrid* (*Acenaphthalsäureanhydrid*)[3]) XXX übergeht, woraus geschlossen werden muß, daß dem Lacton Formel XXIX zukommt und dasselbe als *Lacton der Ace-*

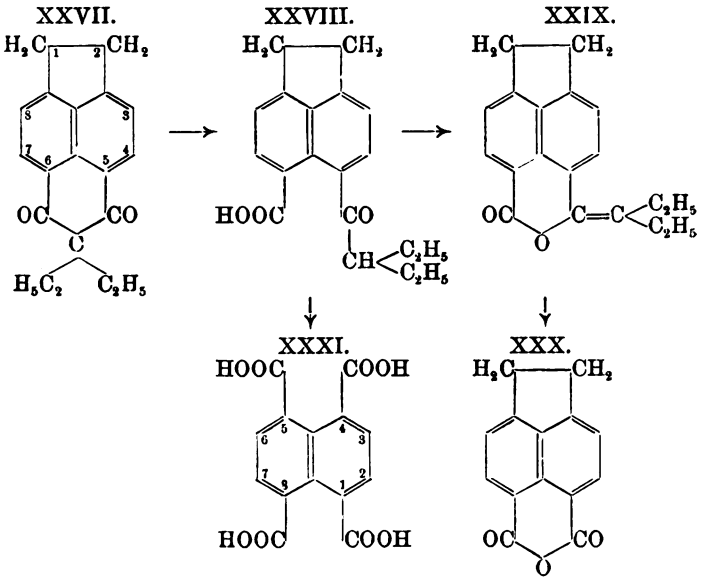
[1]) Entsprechend der Annahme, daß bei der Kondensation die Gruppe $-CH_2.CH_2-$ des Acenaphthens intakt geblieben ist.

[2]) Diese Annalen **373**, 324 (1910).

[3]) Diese Annalen **399**, 191, 222 (1913).

Digitized by Google

naphthen-5-diäthylacetyl(enol)-6-carbonsäure zu bezeichnen ist. Der Säure (Schmelzp. 163—164°), aus welcher das Lacton entsteht und die wir früher[1]) kurz als Acenaphthdiäthylindandionsäure benannt haben, entspricht dann Formel XXVIII, sie ist als *Acenaphthen-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure* anzusprechen. Das zugrunde liegende Indandion (Schmelzp. 153—155°) besitzt dann die durch Formel XXVII wiedergegebene Konstitution des *Peri-* oder *5,6-Acenaphthdiäthylindandions.*[2]) In dieser schon im Jahre 1910 beschriebenen[3]) Substanz liegt das erste Beispiel eines Kohlenstoffringschlusses in Peristellung des Acenaphthens vor.



Ein weiterer Beweis für die Auffassung des Acenaphthdiäthylindandions vom Schmelzp. 153—155° als Periverbindung ist in dem Abbau seiner Spaltsäure (XXVIII) zu der von Bamberger und Philip[4]) aus dem Pyren erhaltenen 1,8,4,5-Naphthalintetracarbonsäure (XXXI) zu

[1]) Diese Annalen **373**, 324 (1910).
[2]) Vgl. Anm. 1 S. 53.
[3]) Diese Annalen **373**, 323 (1910).
[4]) Diese Annalen **240**, 182 (1887).

Digitized by Google

erblicken, die wir auch beim Abbau der Acenaphthen-5-dimethylacetyl-6-carbonsäure und der Acenaphthalsäure isoliert haben.[1]) Da das Periacenaphthdiäthylindandion ein verhältnismäßig leicht herzustellender Körper ist, hat sich diese Methode zur Darstellung der 1,8,4,5,-Naphthalintetracarbonsäure als gut gangbarer Weg erwiesen.

Bemerkenswert erscheint es, daß auch die Acenaphthen-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure, welche der Naphthalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure analog gebaut ist, ebenso wie diese mit Phenylhydrazin nicht in Reaktion gebracht werden kann.

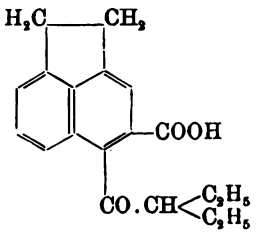
Da für das Indandion vom Schmelzp. 153—155° Formel XXVI (gleich XXVII) in Anspruch genommen ist, verbleiben für die gleichzeitig auftretende und früher als β-Acenaphthdiäthylindandion bezeichnete Substanz vom Schmelzp. 109—111° nur noch die beiden Möglichkeiten XXIV und XXV. Da diese Substanz bei der Kondensation nur in untergeordnetem Maße entsteht, konnte eine sichere Entscheidung bezüglich ihrer Konstitution nicht herbeigeführt werden; doch spricht folgende Beobachtung mehr für Formel XXIV. Es ist nämlich gelungen, die früher[2]) nur im amorphen Zustand isolierte Spaltsäure des β-Indandions krystallinisch zu erhalten. Diese *Isoacetnaphthendiäthylacetylcarbonsäure* schmilzt bei 168—170° unter heftiger Gasentwicklung, wobei sie anscheinend ebenso wie die anderen hier beschriebenen Spaltsäuren in ein Lacton übergeht, das jedoch sehr schwer in reinem Zustand zu gewinnen war und bei der Analyse nur annähernde Werte gegeben hat. Die Leichtigkeit, mit der die Spaltsäure Wasser abgibt, deutet — unter Berücksichtigung der Erfahrungen, die mit den Spaltsäuren aus Naphthdimethyl- und Naphthdiäthylindandionen gemacht worden sind — darauf hin, daß der Säure nicht Formel XXXII bzw. XXXIII sondern XXXIV bzw. XXXV, dem Indandion folglich Formel XXIV zukommt.

[1]) Diese Annalen **399**, 191 (1913).

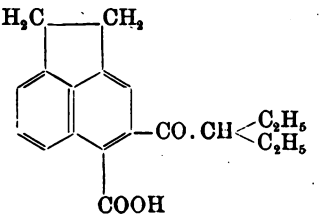
[2]) Diese Annalen **373**, 324 (1910).

Digitized by Google

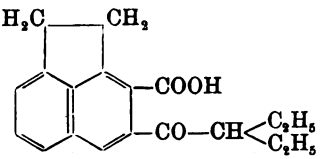
XXXII.



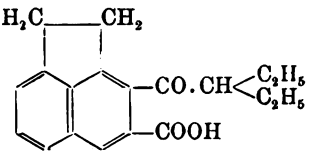
XXXIII.



XXXIV.



XXXV.



Gelegentlich ist bei der Kondensation von Acenaphthen mit Diäthylmalonylchlorid neben den beiden isomeren Indandionen eine Substanz isoliert worden, deren Zusammensetzung $C_{31}H_{28}O_2$ auf das Diäthyldiacenaphthoylmethan $(C_2H_5)_2.C.(CO.C_{12}H_9)_2$ hinweist. Körper von diesem Typus hatten wir bei den Dialkylmalonylchloridkondensationen bislang nur beim Benzol, nicht aber bei mehrkernigen Kohlenwasserstoffen beobachtet.

Eine Anzahl der in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Substanzen zeigt die bekannte, schon ausführlich behandelte Schwefelsäurefarbreaktion.[1])

Experimenteller Teil.

(Unter Mitarbeit von *Martha Cohn.*)[2])

I. Über die Derivate der Naphthdiäthylindandione.[3])

Aufspaltung des 1,8-Naphthdiäthylindandions zur Naphthalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure.

5 g des öligen 1,8-Indandions wurden so lange mit starkem Alkali (1:1) gekocht, bis sich ein dunkel ge-

[1]) Vgl. diese Annalen **373**, 333 (1910); **399**, 238 (1913).

[2]) Vgl. Martha Cohn, Beitrag zur Kenntnis der Diäthylindandione und über eine Synthese des Pyrens, Dissertation Freiburg i. Br. 1913.

[3]) In Ergänzung zu unseren früheren Angaben [diese Annalen **373**, 316 (1910)] über die Kondensation von Naphthalin und Diäthyl-

Digitized by Google

färbtes festes Kalisalz in Form eines Klumpens abschied, von dem sich die überstehende konz. Kalilauge leicht abgießen ließ. Das Kaliumsalz wurde in heißem Wasser gelöst, und die Lösung von einer geringen Menge nicht aufgespaltenen Indandions abfiltriert. Das klare, gelbe Filtrat wurde unter Eiskühlung mit 20 prozentiger Salzsäure gefällt, wobei die Naphthalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure als schwach gelb gefärbter, klebriger Klumpen sich abschied, der auf Ton bald erhärtete. Nach dem Auflösen in Benzol krystallisierte die Säure auf Zusatz von Ligroin in schneeweißen Nadeln, die bei 152° unter heftiger Gasentwicklung schmolzen. Die Ausbeute betrug 2,9 g.

0,1403 g gaben 0,3867 CO_2 und 0,0842 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{18}O_3$	Gef.
C	75,53	75,17
H	6,69	6,71

Die Substanz ist in warmem Benzol, Alkohol, Essigester, Aceton, Äther und Chloroform sehr leicht, in Ligroin sehr schwer löslich.[1])

Aus der Lösung der Säure in verdünntem Ammoniak scheidet sich beim Einkochen die freie Säure aus. Durch mehrere Minuten dauerndes Kochen mit Anilin wurde die Säure nicht verändert. Die Säure ist in konz. Schwefelsäure löslich. Schon Spuren der Verbindung verursachen eine Gelbfärbung, welche von einer intensiven Grüngelbfluorescenz begleitet ist.

---

malonylchlorid sei bemerkt, daß bessere Ausbeuten an Kondensationsprodukt erhalten werden, wenn das feinpulverisierte Aluminiumchlorid portionsweise zu der Lösung von Diäthylmalonylchlorid und Naphthalin in Schwefelkohlenstoff hinzugefügt wird. Aus zwei 0,2-molekularen Ansätzen wurden bei gemeinsamer Aufarbeitung 73 g Destillat erhalten.

[1]) Unsere frühere Beobachtung [diese Annalen **373**, 322 (1910)], daß das 1,8-Naphthdiäthylindandion bei der Behandlung mit Alkali harzige Produkte liefert, ist jedenfalls auf eine zu heftige Einwirkung des Alkalis zurückzuführen.

Digitized by Google

Eine Probe der Säure, mit Phenylhydrazin etwa 5 Minuten über freier Flamme mäßig erwärmt, lieferte nach dem Waschen mit verdünnter Essigsäure eine braune, halbfeste Masse, die auf Ton erhärtete und nach dem Umkrystallisieren als unveränderte Naphthalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure sich erwies.

Methylester der Naphthalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure.

1 g der Säure (Schmelzp. 152°) wurde $1^1/_2$ Stunden unter Rückflußkühlung mit 3 prozentiger methylalkoholischer Salzsäure gekocht. Durch Verdünnen der klaren Lösung mit Wasser wurde der zunächst ölige, später krystallinisch erhärtende Ester abgeschieden. Er wurde durch Digerieren mit Sodalösung in der Kälte von unveränderter Säure befreit, und der gut ausgewaschene Rückstand aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Der Ester bildet ein weißes Krystallpulver, das bei 87—88° nach kurzem vorherigen Erweichen schmilzt. Er ist in Benzol, Ligroin, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff sehr leicht löslich.

0,1576 g (vakuumtrocken) gaben 0,4407 CO_2 und 0,0870 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_3$	Gef.
C	76,01	76,26
H	7,09	6,18

Lacton der Naphthalin-1-diäthylacetyl(enol)-8-carbonsäure.

1 g der Naphthalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure wurde im Reagensglas vorsichtig über freier Flamme zusammengeschmolzen, bis die von Wasserabspaltung herrührende Gasentwicklung beendigt war. Das krystallinisch erstarrende Reaktionsprodukt wurde durch Digerieren mit verdünntem Ammoniak in der Kälte von unveränderter Säure (0,4 g) befreit und sodann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Hellgelbe, zu Bündeln vereinigte unregelmäßige Säulen, die bei 84° ohne Gasentwicklung schmolzen.

I. 0,1558 g gaben 0,4574 CO_2 und 0,0862 H_2O.
II. 0,1614 g „ 0,4776 CO_2 „ 0,0918 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_2$	Gef. I	II
C	80,91	80,06	80,71
H	6,39	6,19	6,37

Die Substanz ist in Alkohol, Benzol, Chloroform, Ligroin und Aceton sehr leicht löslich. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wird sie nicht verändert.

In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Färbung, die von einer intensiven gelbgrünen Fluorescenz begleitet ist.

Beim Hinzufügen einer 30 prozentigen chloroformischen Bromlösung zu einer Lösung des Lactons in Chloroform trat sofortige Entfärbung unter Bromwasserstoffentwicklung ein. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und Lösen des öligen Rückstandes in wenig Alkohol schieden sich gut ausgebildete rhombische Täfelchen aus, welche sich nach vorherigem Erweichen bei 160° unter heftiger Gasentwicklung zersetzten und nicht näher untersucht wurden.

Oxydation der Naphthalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure zu Naphthalsäure.

Eine Lösung von 1 g der Naphthalin-1-diäthylacetyl-8-carbonsäure vom Schmelzp. 152° in 5 ccm Eisessig wurde portionsweise unter gelindem Erwärmen mit 2 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) versetzt. Nach kurzer Zeit begann unter Entwicklung nitroser Dämpfe eine Reaktion, welche ohne weiteres Erwärmen fortdauerte und beim Nachlassen durch mäßiges Erwärmen unterstützt wurde. Es machte sich dabei das Auftreten eines unangenehmen buttersäureähnlichen Geruches bemerkbar. Nach wenigen Minuten begann sich die klare Lösung durch Ausscheidung von Nädelchen zu trüben, deren Menge sich beim Erkalten der Flüssigkeit vermehrte. Das Reaktionsprodukt (0,9 g) wurde in Chloroform gelöst, und die Lösung nach dem Filtrieren mit Alkohol versetzt. Die sich abscheidenden Krystalle beginnen bei

Digitized by Google

265° sich zu verändern und schmelzen bei 270° zu einer klaren Flüssigkeit. Die Analyse der Substanz, die in Ammoniak unlöslich war, weist auf *Naphthalsäureanhydrid* hin.

0,0867 g gaben 0,2290 CO_2 und 0,0242 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_6O_3$	Gef.
C	72,71	72,05
H	3,03	3,12

Dieser Befund wurde durch direkten Vergleich mit Naphthalsäureanhydrid bestätigt.

Überführung der Naphthalin-1(2)-diäthylacetyl-2(1)-carbonsäure in das Lacton der Naphthalin-1(2)-diäthylacetyl(enol)-2(1)-carbonsäure.

Eine Probe der Naphthalin-1(2)-diäthylacetyl-2(1)-carbonsäure (Schmelzp. 168°)[1]) wurde im Reagensglas über freier Flamme über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Erst nach längerem Erhitzen auf höhere Temperatur trat eine Reaktion ein.[2]) Das dunkle Reaktionsprodukt wurde durch Digerieren mit kaltem verdünnten Ammoniak von noch anhaftender Säure befreit. Aus der alkoholischen Lösung schied sich das Lacton in schwach gelb gefärbten, gut ausgebildeten Prismen aus, die bei 130—131° schmolzen. Mit konz. Schwefelsäure liefert das Lacton eine gelbe, stark gelbgrün fluorescierende Lösung.

0,1426 g gaben 0,4232 CO_2 und 0,0826 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_2$	Gef.
C	80,91	80,94
H	6,40	6,48

Oxydation der Naphthalin-1(2)-diäthylacetyl-2(1)-carbonsäure zur 1,2-Naphthalindicarbonsäure.

0,5 g erstgenannter Säure wurden in 5 ccm Eisessig gelöst und dann tropfenweise mit 3 ccm Salpeter-

[1]) Vgl. diese Annalen **373**, 320 (1910). Die Säure ist dort als α-Naphthoyldiäthylessigsäure bezeichnet. Sie schmilzt aus Benzol umkrystallisiert bei 168°.

[2]) Beim Erhitzen der Säure im Glycerinbad konnte bei 200° noch keine Reaktion konstatiert werden.

Digitized by Google

säure (spez. Gewicht 1,4) versetzt, wobei unter Entwicklung nitroser Gase und Auftreten des schon beobachteten Buttersäuregeruches eine Reaktion einsetzte. Nach 15—20 Minuten langem mäßigen Erwärmen wurde mit Wasser verdünnt, wobei sich ein klebriger, weißer Niederschlag abschied, der auf Ton erhärtete. Die Substanz war in Alkali unlöslich und krystallisierte aus Alkohol in weißen Nädelchen vom Schmelzp. 168°.

Der Schmelzpunkt wies auf das von Cleve[1]) beschriebene *1,2-Naphthalindicarbonsäureanhydrid* hin. Bestätigt wurde dies durch Vergleich mit dem von uns aus der Naphthalin-1(2)-dimethylacetyl-2(1)-carbonsäure erhaltenen 1,2-Naphthalindicarbonsäureanhydrid.[2]) Die Mischprobe erwies die Identität beider Präparate.

Überführung der Naphthalin-2-diäthylacetyl-3-carbonsäure in das Lacton der Naphthalin-2-diäthylacetyl(enol)-3-carbonsäure.

1,8 g Naphthalin-2-diäthylacetyl-3-carbonsäure[3]) wurde so lange über freier Flamme erhitzt, bis die Gasentwicklung beendet war. Die dunkel gefärbte Schmelze erstarrte beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen Masse, die durch Digerieren mit verdünntem Ammoniak in der Kälte von etwas unveränderter Säure befreit wurde. Das Material (1,2 g), aus Alkohol umkrystallisiert, ergab strahlig angeordnete hellgelbe Nadeln, die bei 129° ohne Gasentwicklung schmolzen.

0,1153 g gaben 0,3397 CO_2 und 0,0699 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{16}O_2$	Gef.
C	80,91	80,37
H	6,40	6,78

Bringt man zu der warmen chloroformischen Lösung des Lactons eine Lösung von Brom in Chloroform, so wird letztere sofort entfärbt. Beim Verdunsten des

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 2475 (1892).

[2]) Diese Annalen **399**, 212 (1913).

[3]) Diese Annalen **373**, 319 (1910). Diese Säure ist dort als β-Naphthoyldiäthylessigsäure bezeichnet.

Digitized by Google

Chloroforms entweicht Bromwasserstoff. Der ölige Rückstand erstarrt beim Digerieren mit Methylalkohol bald krystallinisch und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol zwischen 101—104°.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Naphthalin-2-diäthylacetyl-3-carbonsäure (Naphthalin-1-keto-2-phenyl-4-γ-pentyl-2,3-diazin).

Eine Probe der Säure (129—130°) wurde 3 Minuten mit Phenylhydrazin in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Entfernen des überschüssigen Phenylhydrazins mit Hilfe von verdünnter Essigsäure blieb das Reaktionsprodukt als rotbrauner, krystallinischer Körper zurück, der nach dem Abpressen auf Ton und zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, dem wenig Chloroform zugesetzt war, in schneeweißen Nädelchen vom Schmelzpunkt 175° sich abschied. Die Substanz ist stickstoffhaltig und in Alkali unlöslich. Die Analyse weist darauf hin, daß das Naphthalin-1-keto-2-phenyl-4-γ-pentyl-2,3-diazin (Formel XXIII) vorliegt.

0,1824 g gaben 0,5405 CO_2 und 0,1102 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{22}ON_2$	Gef.
C	80,64	80,83
H	6,48	6,76

Das 2,3-Naphthdiäthylindandion, in gleicher Weise wie die Spaltsäure mit Phenylhydrazin behandelt, trat nicht in Reaktion.

Darstellung der 2,3-Naphthalindicarbonsäure.

I. Aus dem Lacton der Naphthalin-2-diäthylacetyl(enol)-3-carbonsäure.

1 g des Lactons (Schmelzp. 129°) wurde in 3 ccm Eisessig gelöst und unter gelindem Erwärmen tropfenweise mit 0,5 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) versetzt. Unter Entwicklung nitroser Gase trat eine Reaktion ein, nach deren Beendigung die Flüssigkeit in Wasser gegossen wurde, wobei sich ein hellgelbes Öl abschied,

Digitized by Google

das, nach dem Abgießen der überstehenden Flüssigkeit mit wenig Natronlauge gekocht, zum größten Teil in Lösung ging. Nach dem Filtrieren fielen auf Zusatz von Salzsäure 0,5 g eines krystallinischen Niederschlages aus; aus Eisessig umkrystallisiert, stellte die Säure ein schwach gelb gefärbtes Pulver dar, das bei 239—241° schmolz.

Ein Vergleich dieser Säure mit der *2,3-Naphthalindicarbonsäure*, welche wir durch Oxydation der Naphthalin-2-dimethylacetyl-3-carbonsäure erhalten hatten[1]), ergab die *Identität* der beiden Verbindungen.

II. Aus der Naphthalin-2-diäthylacetyl-3-carbonsäure.

Einfacher als aus dem Lacton läßt sich die 2,3-Naphthalindicarbonsäure durch direkte Oxydation der Naphthalin-2-diäthylacetyl-3-carbonsäure darstellen.

1 g der rohen, nicht umkrystallisierten 2,3-Spaltsäure wurde in 1,5 ccm Eisessig gelöst und dann tropfenweise 0,6 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) unter gelindem Erwärmen zugefügt, wobei eine heftige Reaktion unter Entwicklung nitroser Gase eintrat. Gegen Ende der Reaktion schieden sich weiße Krystalle der 2,3-Naphthalindicarbonsäure aus, die abgesaugt und auf Ton gebracht wurden. Dieselben besaßen ohne weiteres Umkrystallisieren einen scharfen Schmelzpunkt bei 239°. Ausbeute 0,6 g.

Anhydrid der 2,3-Naphthalindicarbonsäure.

Diese Substanz haben wir schon früher[2]) durch Sublimation der Säure erhalten. Man kann den Körper leichter gewinnen, wenn man die Säure im Glycerinbad bei 245—250° so lange erhitzt, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Das so gebildete Anhydrid krystallisiert aus Eisessig in rechteckigen Täfelchen, die bei 246° ohne Gasentwicklung schmelzen.

---

[1]) Diese Annalen **399**, 214 (1913).

[2]) Diese Annalen **399**, 215 (1913).

Digitized by Google

0,1149 g gaben 0,3039 CO_2 und 0,0310 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_6O_3$	Gef.
C	72,71	72,13
H	3,05	3,02

Imid der 2,3-Naphthalindicarbonsäure.

0,5 g Säure wurden in Ammoniak gelöst, auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der Rückstand im Glycerinbad bis auf 270° erhitzt. Das zusammengeschmolzene Reaktionsprodukt wurde aus Chloroform, dem ein paar Tropfen Alkohol zugefügt waren, umkrystallisiert. Es schieden sich 0,3 g weißer, mikroskopischer Nädelchen aus, die bei 250° zu erweichen begannen und bei 275° schmolzen.

0,0770 g gaben 5,0 ccm Stickgas bei 18,5° und 720 mm Druck

	Ber. für $C_{12}H_7NO_2$	Gef.
N	7,12	7,20

Phenylimid der 2,3-Naphthalindicarbonsäure.

Eine Probe der Säure wurde mit Anilin etwa 3 Minuten lang gekocht. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem festen Krystallbrei, der auf Ton abgepreßt, dann in Chloroform aufgenommen und mit Alkohol gefällt wurde, wobei längliche, rechteckige, silberglänzende Täfelchen erhalten wurden, die bei 277—278° schmolzen, beim Erkalten erstarrten und bei derselben Temperatur wieder schmolzen.

Zwei Elementaranalysen ergaben gegenüber der Theorie einen zu geringen Kohlenstoffgehalt. Die Werte für Wasserstoff und Stickstoff weisen jedoch auf das Phenylimid der 2,3-Naphthalindicarbonsäure hin.

I. 0,1256 g gaben 0,3594 CO_2 und 0,0452 H_2O.
II. 0,1300 g „ 0,3718 CO_2 „ 0,0499 H_2O.
III. 0,0716 g „ 3,5 ccm Stickgas bei 20° u. 719 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{11}O_2N$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
C	79,08	78,04	78,00	—
H	4,06	4,03	4,29	—
N	5,14	—	—	5,39

Digitized by Google

Einwirkung von Thionylchlorid und Phosphorpentachlorid auf 2,3-Naphthalindicarbonsäure.

Verschiedene Versuche, die 2,3-Naphthalindicarbonsäure mit Hilfe von Thionylchlorid und Phosphorpentachlorid in ihr Chlorid überzuführen, ergaben, daß bei dieser Behandlungsweise lediglich Anhydrisierung erfolgte. Ein Chlorid der Dicarbonsäure konnte nicht erhalten werden.

II. Über die Derivate der Acenaphthdiäthylindandione.

Kondensation von Diäthylmalonylchlorid mit Acenaphthen.

Bei der Herstellung größerer Mengen der Acenaphthdiäthylindandione haben sich dem früher[1]) von uns mitgeteilten Verfahren gegenüber einige Vereinfachungen und Verbesserungen ergeben, weshalb die modifizierte Vorschrift hier angeführt sei.

In die Lösung von 30,8 g Acenaphthen und 30,4 g Diäthylmalonylchlorid in 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurden in 4—5 Portionen 50 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch eine halbe Stunde erwärmt. Nach dem Zersetzen mit Eis und der darauffolgenden Wasserdampfdestillation wurde das im Destillationskolben zurückgebliebene schwere Öl nach dem Abgießen der darüber stehenden wäßrigen Lösung mit viel Äther aufgenommen. Da sich die beiden isomeren Acenaphthindandione durch ihre Löslichkeit in Äther unterscheiden, gelang auf diese Weise eine ziemlich glatte Trennung unter Weglassung der früher angewandten Vakuumdestillation. Der früher als α-Acenaphthdiäthylindandion bezeichnete Körper ist in Äther viel schwerer löslich als sein Isomeres und beginnt sich beim freiwilligen Verdunsten der filtrierten ätherischen Lösung in reichlicher Menge zuerst auszuscheiden. Diese Ausscheidung wurde von der ätherischen Lösung abgesaugt und, wie früher beschrieben, aus

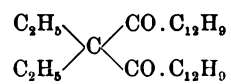
[1]) Diese Annalen 373, 322 (1910).

Digitized by Google

Methylalkohol umkrystallisiert. Auf diese Weise wurden aus zwei nach der Kondensation vereinigten Ansätzen 34—35 g des reinen *5,6-Acenaphthdiäthylindandions* vom Schmelzp. 156° erhalten.

Die ätherische Lösung lieferte beim vollständigen Eindunsten ein Gemisch der beiden isomeren Indandione, aus welchem durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol nur 2 g des in sehr geringer Menge entstehenden *β-Indandions* vom Schmelzp. 109—111° isoliert wurden.

Diäthyldiacenaphthoylmethan,



Gelegentlich wurde die Aufarbeitung des Kondensationsproduktes in anderer Weise vorgenommen. Zwei mit obigen Mengenverhältnissen ausgeführte Ansätze wurden nach der Zersetzung vereinigt. Nach dem Durchblasen von Wasserdampf wurde die heiße wäßrige Flüssigkeit von dem schweren als Rückstand verbleibenden Öl abgegossen, welches bald zu einem harten krystallinischen Klumpen erstarrte. Dieser wurde in heißem Methylalkohol aufgenommen. Aus der Lösung krystallisierte zuerst das Periacenaphthdiäthylindandion, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol scharf bei 153—155° schmolz (25,5 g). Hierauf schieden sich Mischfraktionen aus, welche abfiltriert wurden. Der beim freiwilligen Eindunsten des Filtrats verbleibende Rückstand wurde von neuem in Methylalkohol aufgenommen, wobei einige Zehntelgramm Substanz nicht in Lösung gingen. Dieselbe erwies sich in heißem Methyl- und Äthylalkohol als sehr schwer löslich, leichter in Chloroform. Sie wurde zunächst in Chloroform gelöst und mit Alkohol gefällt. Dann wurde sie nochmals aus Eisessig, in dem sie auch schwer löslich ist, umkrystallisiert. Braune, zu Sternen vereinigte Nädelchen, die bei

Digitized by Google

225° weich werden und bei 229—231° schmelzen. Die Analyse weist auf das *Diäthyldiacenaphthoylmethan* hin.

0,1060 g gaben 0,3352 CO_2 und 0,0574 H_2O.

	Ber. für $C_{31}H_{28}O_2$	Gef.
C	86,06	86,24
H	6,52	6,06

Spuren dieser Substanz lösen sich in konz. Schwefelsäure mit intensiver ziegelroter Färbung auf.

Aus dem in Methylalkohol löslichen Teil des Kondensationsproduktes wurden durch fraktionierte Krystallisation noch 1,9 g Periindandion (zusammen 27,4 g) und nur 0,95 g des Isomeren vom Schmelzp. 109—110° isoliert.

Mononitro-5,6-acenaphthdiäthylindandion.

Eine Probe des Periindandions wurde mit überschüssiger Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) im Reagensglas so lange angewärmt, bis eine Reaktion eintrat, die sodann ohne weiteres Erwärmen fortdauerte. Nach kurzer, nur einige Sekunden dauernder Einwirkung wurde mit Wasser verdünnt und die abgeschiedene gelbe Substanz auf Ton abgepreßt und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Hellbraune, glänzende Nädelchen, die bei 137,5—138,5° schmelzen.

0,1616 g gaben 7,2 ccm Stickgas bei 21° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{17}O_2.NO_2$	Gef.
N	4,33	5,04

Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe auf, die jedoch weniger intensiv ist als beim Indandion. Die Fluorescenz ist fast ganz verschwunden.

Überführung der Acenaphthen-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure in das Lacton der Acenaphthen-5-diäthylacetyl(enol)-6-carbonsäure.

1,5 g der schon früher[1]) beschriebenen Acenaphthen-

[1]) Diese Annalen **373**, 324 (1910). Es zeigte sich vorteilhaft, die Säure, nicht wie früher angegeben, aus Alkohol, sondern aus

Digitized by Google

5-diäthylacetyl-6-carbonsäure wurden im Reagensglas vorsichtig über freier Flamme erhitzt, wobei Wasserabspaltung eintrat. Der zähe Rückstand, in Alkohol gelöst, schied eine braunrote, halbfeste Masse ab, die auf Ton gestrichen und mit Methylalkohol verrieben, fest wurde. Die Substanz hat die Tendenz, sich aus Alkohol zuerst ölig abzuscheiden und schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 108—109°.

0,1610 g gaben 0,4802 CO_2 und 0,0967 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{18}O_2$	Gef.
C	81,98	81,34
H	6,52	6,72

Der intensiv gelb gefärbte Körper löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und starker gelbgrüner Fluorescenz.

Oxydation des Lactons zur Acenaphthalsäure.

0,5 g des so erhaltenen Lactons wurden in wenig Eisessig gelöst, dann in der Wärme einige Tropfen Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) zugegeben, wobei sich die braune Flüssigkeit aufhellte und Entwicklung nitroser Gase, von einem unangenehmen, buttersäureähnlichen Geruch begleitet, auftrat. Nach Beendigung der Reaktion und Erkalten der Flüssigkeit trat eine gelbe, krystallinische Abscheidung auf, die sich auf Zusatz von Wasser vermehrte. Nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton wurde die Substanz in Chloroform, dem etwas Alkohol zugesetzt war, gelöst und schied sich in glänzenden Krystallen ab, die sich bei 292° unter vorherigem Verfärben zersetzten. Die Substanz war in Ammoniak unlöslich. Ein Vergleich mit dem durch Oxydation der Acenaphthen-5-dimethylacetyl-6-carbonsäure erhaltenen Acenaphthalsäureanhydrid [1]) ergab die Identität der beiden Verbindungen.

Benzol umzukrystallisieren. Die Säure krystallisiert daraus in feinen Nadeln, die erst bei 170° schmelzen.

[1]) Diese Annalen **399**, 222 (1913).

Digitized by Google

Oxydation der Acenaphthen-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure zur 1,8,4,5-Naphthalintetracarbonsäure.

Von den vielen angestellten Oxydationsversuchen sei der folgende hier angeführt:

2 g Acenaphthen-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure wurden in 7 ccm 10 prozentiger Natronlauge gelöst, mit einer Lösung von 10 g $KMnO_4$ in 200 ccm H_2O versetzt und $1^1/_2$ Stunden auf dem heißen Wasserbade erwärmt. Hierauf wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abgesaugt und der Rückstand mit heißem Wasser gewaschen. Beim Ansäuern des Filtrats mit starker Salzsäure (spez. Gew. 1,19) schied sich die 1,8,4,5-Naphthalintetracarbonsäure sofort als weißes Krystallmehl ab, welches nach einigem Stehen abgesaugt und auf Ton getrocknet wurde (1,4 g). Ausbeute etwa 70 Proz. der Theorie.

Zur Charakterisierung wurde die Substanz in ihr Anhydrid übergeführt und dann in der von Bamberger und Philip angegebenen Weise in das Imid verwandelt. Der erhaltene Körper zeigte die angegebenen Eigenschaften. Zur genauen Identifizierung wurde die nochmals gereinigte[1]) Säure bei 140° im Trockenschrank in ihr *Dianhydrid* verwandelt und analysiert.

0,1714 g gaben 0,3949 CO_2 und 0,0255 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_4O_6$	Gef.
C	62,68	62,84
H	1,50	1,66

Aufspaltung des Isoacenaphthdiäthylindandions zu Isoacenaphthendiäthylacetylcarbonsäure.

1 g des Indandions wurde mit starkem Alkali gekocht, das sich abscheidende, feste Kaliumsalz in heißem Wasser gelöst, von dem unveränderten Indandion abfiltriert und das dunkelgrüne Filtrat mit Salzsäure versetzt, wobei die Säure als braune Fällung abgeschieden wurde. Die Säure ist in den gebräuchlichen orga-

[1]) Durch Auflösen in Natronlauge und Nachoxydation mit etwas Kaliumpermanganat.

Digitized by Google

nischen Lösungsmitteln schon in der Kälte sehr leicht löslich, doch gelang es schließlich, dieselbe aus Tetrachlorkohlenstoff umzukrystallisieren. Sie bildet ein schwach gelbgefärbtes Pulver, das bei 168—170° unter heftiger Gasentwicklung (Lactonbildung) schmilzt.

0,1371 g gaben 0,3889 CO_2 und 0,0876 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{20}O_3$	Gef.
C	76,99	77,36
H	6,80	7,15

Die Säure gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe, gelbgrün fluorescierende Lösung.

Beim Oxydieren der alkalischen Lösung der Säure mit Permanganat wurde eine Substanz erhalten, deren Habitus und Eigenschaften (die Substanz war bei 300° noch nicht geschmolzen) an die 1,8,4,5-Naphthalintetracarbonsäure erinnerten, von welcher sie sich aber durch ein viel leichter lösliches Ammoniumsalz unterschied. Zu einer Analyse war nicht genügend Material vorhanden

Überführung der Isoacenaphthendiäthylacetylcarbonsäure in das zugehörige Lacton.

Eine Probe der Säure wurde im Glycerinbad wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, wobei unter heftiger Gasentwicklung Wasserabspaltung eintrat. Nach beendeter Reaktion wurde der dunkle Rückstand in der Kälte mit Ammoniak verrieben und gut ausgewaschen. Nach dem Trocknen auf Ton ließ sich diese Substanz nur schwer umkrystallisieren. Aus Alkohol, in dem sie sehr leicht löslich ist, scheidet sie sich schmierig ab und erstarrt dann langsam. Nach zweimaligem Umlösen wurde ein gegen 100° schmelzendes, dunkelgelbes Produkt gewonnen, das zur Orientierung analysiert wurde. Der für Kohlenstoff gefundene Wert weist gegenüber der Theorie eine starke Abweichung auf, doch scheint die Analyse trotzdem darauf hinzuweisen, daß ebenso wie bei den anderen Spaltsäuren eine Lactonbildung unter Wasserabspaltung vor sich gegangen ist.

Digitized by Google

0,1364 g gaben 0,3984 CO_2 und 0,0794 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{16}O_2$	Gef.
C	81,91	79,66
H	6,52	6,51

Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiver gelbgrüner Fluorescenz.

Das Lacton, in Eisessiglösung mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) oxydiert, lieferte eine in verdünntem Ammoniak unlösliche Substanz, deren Schmelzpunkt unscharf zwischen 219—227° lag. Die analoge Bildungsweise sowie die Eigenschaft, sich in konz. Schwefelsäure mit prachtvoller blauer Fluorescenz aufzulösen, weisen auf eine der Acenaphthalsäure analoge Konstitution hin. Wegen der geringen verfügbaren Substanzmenge konnte eine Analyse nicht ausgeführt werden.

Wegen der schweren Zugänglichkeit des Isoacenaphthindandions als Ausgangsmaterial konnten die zuletzt erwähnten Versuche nicht weiter verfolgt werden. Sie seien hier aber mitgeteilt, weil sie immerhin eine Analogie der Reaktionen der beiden isomeren Acenaphthdiäthylindandione hervortreten lassen. Wegen der Details sei auf die Dissertation von Martha Cohn verwiesen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die beiden Spaltsäuren der Acenaphthdiäthylindandione.

Mehrfache Versuche, die Acenaphthen-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure mit Phenylhydrazin in Reaktion zu bringen, verliefen resultatlos. Es wurde immer das unveränderte Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Hingegen lieferte die Isoacenaphthendiäthylacetylcarbonsäure ein halbfestes Reaktionsprodukt, das nach langsamem Erhärten aus Benzol umkrystallisiert wurde und bei 205—207° unter vorheriger Verfärbung schmolz. Von der Substanz, die sich als stickstoffhaltig und alkaliunlöslich erwies, konnte wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge eine Analyse nicht ausgeführt werden.

Digitized by Google

Über eine synthetische Bildungsweise des Pyrens;

von *Martin Freund* und *Karl Fleischer*.

Durch Oxydation der Acenaphthen-5-dimethylacetyl-6-carbonsäure[1]), ferner der Acenaphthen-5-diäthylacetyl-6-carbonsäure[2]), wie auch der Acenaphthalsäure[3]) sind wir zur 1,8,4,5-Naphthalintetracarbonsäure von Bamberger und Philip[4]) gelangt, die bisher nur beim Abbau des Pyrens isoliert worden ist. Besonders der in der vorstehenden Abhandlung beschriebene über das Periacenaphthdiäthylindandion führende Weg hat sich als verhältnismäßig einfach erwiesen, um diese Säure darzustellen. Der Besitz einer etwas größeren Menge dieser Substanz ließ den Wunsch rege werden, zu versuchen, ob man, von diesem Abbauprodukt des Pyrens ausgehend, umgekehrt, durch Synthese, zu diesem Kohlenwasserstoff wieder zurückgelangen könne. Dahinzielende Versuche, die wir unter Mitwirkung von Fräulein Martha Cohn[5]) ausführten, haben das in der Tat bestätigt.

Seit die Konstitution des Pyrens durch die grundegende Arbeit von Bamberger und Philip[6]) geklärt worden ist, hat es an Versuchen nicht gefehlt, um diesen Kohlenwasserstoff zu synthetisieren. Schon Bamberger und Philip[7]) haben im Anschluß an ihre Abbauversuche eine Synthese des Pyrens dadurch be-

[1]) Diese Annalen **399**, 224 (1913).

[2]) Siehe die vorstehende Abhandlung.

[3]) Diese Annalen **399**, 225 (1913).

[4]) Diese Annalen **240**, 182 (1887).

[5]) Vgl. M. Cohn, Beitrag zur Kenntnis der Diäthylindandione und über eine Synthese des Pyrens, Dissertation Freiburg i. Br. 1913, S. 48.

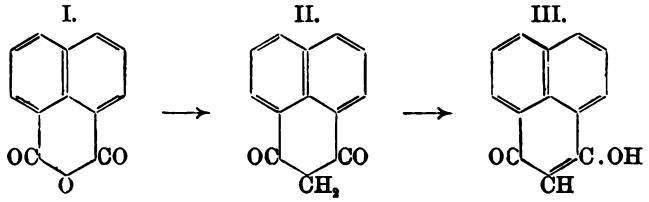
[6]) Diese Annalen **240**, 147 (1887).

[7]) Diese Annalen **240**, 191 (1887).

Digitized by Google

werkstelligen wollen, daß sie Trimethylenbromid gemeinschaftlich mit Naphthalin durch rotglühende Röhren leiteten. Diese Versuche verliefen aber ergebnislos. Aus späteren Jahren liegt eine kurze Notiz von Mattson[1]) vor, der aus Diphenylderivaten Pyren dargestellt hat.

Bei den vorliegenden Versuchen, welche, wie oben erwähnt, die 1,8,4,5-Naphthalintetracarbonsäure zum Ausgangspunkt haben, wurden wir von der Beobachtung von Errera[2]) geleitet, daß bei Einwirkung von Malonsäurediäthylester auf Naphthalsäureanhydrid das Perinaphthindandion II entsteht, das in der Enolform III beständig ist.



Es wurde nun versucht, diese Reaktion auf das Analogon des Naphthalsäureanhydrids, nämlich das Dianhydrid der 1,8,4,5-Naphthalintetracarbonsäure IV zu übertragen. Diese Verbindung lieferte bei der Kondensation mit Malonsäurediäthylester ein saures, amorphes Kondensationsprodukt, das nicht in den krystallinischen Zustand überzuführen war, dem man aber in Analogie zu dem Erreraschen Körper III die Konstitution V wird zuschreiben müssen. Die Auffassung dieses Körpers als *5,10-Diketo-3,8-dioxypyren* wird vornehmlich dadurch gestützt, daß er bei der Destillation mit Zinkstaub *Pyren*[3]) VI lieferte.

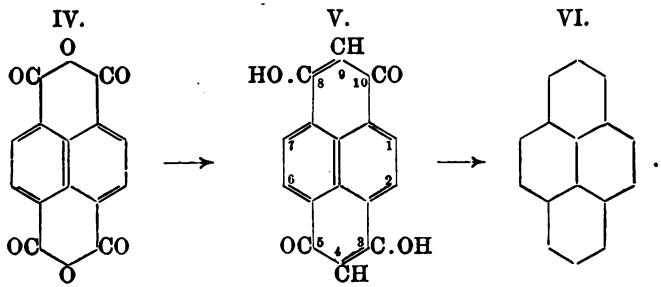
---

[1]) Chemiker-Zeitung **1903**, 1171.

[2]) G. Errera, Gazz. chim. ital. **41**, I, 190; Zentralbl. **1911**, I, 1683.

[3]) Da über die Bindungsverhältnisse im Pyren noch nicht volle Klarheit herrscht [vgl. Weitzenböck, Monatsh. f. Chem. **34**, 195 (1913)], bedienen wir uns des Schemas VI.

Digitized by Google



Von dieser Synthese, welche allerdings nur sehr geringe Ausbeuten liefert, haben wir bereits am 19. März 1912 in einer Sitzung der Frankfurter Chemischen Gesellschaft Mitteilung gemacht.[1]) Kurze Zeit nachher ist eine Synthese des Pyrens auch Weitzenböck[2]) gelungen, der von Diphenylderivaten ausgegangen ist. Jedoch läßt sich auch auf diesem Wege der Kohlenwasserstoff nur in kleinen Mengen erhalten.

Kondensation der 1,8,4,5-Naphthalintetracarbonsäure mit Malonsäurediäthylester.

5 g Säure wurden durch 5 stündiges Erhitzen auf 130—140° im Trockenschrank in das Dianhydrid übergeführt, wobei sich das schneeweiße Material schwach gelb färbte.

4 g des Anhydrids wurden in einem $^1/_2$ Liter-Rundkolben mit 16 g Malonsäurediäthylester und 8 g frisch geschmolzenem Chlorzink im Ölbad erwärmt. Bei 150° fing die gelbliche Masse an sich orange zu färben und war bei 170° braun geworden. Nach 3 stündigem Erhitzen auf 170° wurde das schwarzbraune dickflüssige Reaktionsprodukt abgesaugt und zur Entfernung des Chlorzinks gründlich mit heißem Wasser ausgewaschen. Der dunkle Körper wurde in 10 prozentigem Ammoniak gelöst und von einer geringen Menge kohliger Verunreinigungen abgesaugt. Dann wurde das dunkelbraune Filtrat

[1]) Chem.-Zeitung **36**, 571 (1912).
[2]) Monatsh. f. Chem. **34**, 193 (1913).

Digitized by Google

mit Salzsäure gefällt, der flockige, braune, schwer filtrierbare Niederschlag zunächst durch viertelstündiges Kochen in eine etwas kompaktere Form übergeführt, dann abgesaugt und auf Ton gebracht. Nach dem Trocknen stellte er ein schwarzbraunes Pulver dar (4,2 g), das in seinem Aussehen an Braunstein erinnert. Es erwies sich in allen organischen Lösungsmitteln als nahezu unlöslich; zur Reinigung wurde das Produkt zuerst mit Eisessig, dann mit Alkohol unter Rückfluß ausgekocht, was für das gute Gelingen der nachfolgenden Reduktion wesentlich erscheint.

Reduktion des Kondensationsproduktes zum Pyren.

Je 1 g des fein pulverisierten Kondensationspropuktes wurde im einseitig geschlossenen Rohr der Zinkstaubdestillation unterworfen. Beim vorsichtigen Erhitzen ging ein gelblich gefärbtes Destillat über, das beim Erkalten sofort krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden in wenig absolutem Alkohol aufgelöst, aus welchem sich nach dem Filtrieren ein schwach gelbgefärbter Körper abschied, der unter dem Mikroskop keine bestimmte Krystallform erkennen ließ. Dieses Material schmolz nach dem Trocknen auf Ton bei 134°, nachdem es von 120° an gesintert war. Der Schmelzpunkt des reinen Pyrens liegt bei 148—150°, doch haben sowohl Bamberger[1]) als auch Freund[2]) auf die große Empfindlichkeit des Pyrens hingewiesen, dessen Schmelzpunkt auch durch sehr geringe Verunreinigungen eine starke Depression erleidet. Die *Identität* der Substanz mit *Pyren* ließ sich durch das charakteristische Pikrat beweisen.

Die Substanz vom Schmelzp. 134° wurde in wenig Alkohol gelöst und mit alkoholischer Pikrinsäure ver-

[1]) Bamberger gibt an [diese Annalen **240**, 163 (1887)], daß er sowohl beim Pyren wie beim Pyrenpikrat erst nach vielfachem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt des Pyrens auf 144,5—145° und den des Pikrats auf 219° bringen konnte.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2129 (1910).

Digitized by Google

setzt. Dann wurde die heiße Lösung mit etwas Tierkohle aufgekocht und filtriert, worauf sich rote Nadeln abschieden, die unter vorheriger Dunkelfärbung bei 215° zu sintern begannen und bei 217—218° schmolzen. Ein zum Vergleich aus reinem Pyren (aus Steinkohlenteer) hergestelltes Pyrenpikrat schmolz bei 223° und besaß eine etwas leuchtender rote Farbe. Die Krystallform der beiden Substanzen war die gleiche. Eine Mischung der beiden Pikrate, aus Alkohol gemeinsam auskrystallisiert, begann unter vorheriger Dunkelfärbung bei 215° zu sintern und schmolz bei 217—218° herunter.

Das zur Analyse verwendete Material war dreimal aus Alkohol unter Zusatz von alkoholischer Pikrinsäure umkrystallisiert worden; dieses hellrote Material schmolz bei 214—216°.[1])

0,1526 g gaben 0,3447 CO_2 und 0,0487 H_2O.

Ber. für $C_{16}H_{10}.C_6H_2(NO_2)_3OH$		Gef.
C	61,25	61,59
H	3,04	3,57

Über Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der Chloratome im 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol und ihre Deutung: ein experimenteller Beweis für die Kekulésche Benzolformel;

von *W. Borsche* und *H. Bahr*.

[Mitteilung aus dem allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen.]

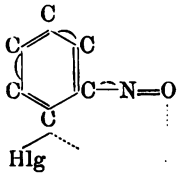
(Eingelaufen am 29. Oktober 1913.)

Aromatisch gebundenes Halogen unterscheidet sich bekanntlich im allgemeinen von aliphatisch gebundenem

[1]) Auch der Schmelzpunkt des Pyrenpikrats erleidet sehr leicht eine Depression (vgl. Bamberger S. 163).

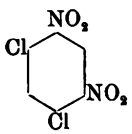
Digitized by Google

durch seine auffallend geringe Reaktionsfähigkeit. Führt man aber Nitro- oder andere ungesättigte Gruppen in o- oder p-Stellung dazu in den halogenierten Benzolkern ein, so wird es „aktiviert" und kann nun leicht durch andere Atome oder Radikale ersetzt werden. Eine Theorie für den Mechanismus dieser Reaktionen hat der eine von uns vor kurzem entwickelt.[1]) Sie werden danach bedingt durch die von den ungesättigten Gruppen hervorgerufenen Verschiebungen in der Verteilung der überschüssigen Affinität am Benzolkern und beruhen im Grunde nicht auf „erhöhter Beweglichkeit" d. h. loserer Bindung der Halogenatome, sondern auf der hervorragenden Additionsfähigkeit des ungesättigten Systems:



Wir haben diese Theorie jetzt auf das *1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol* (I)

I.



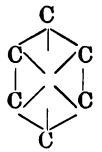
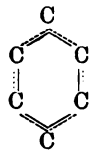
angewandt und glauben damit einen neuen Weg gefunden zu haben, der zwischen den Benzolformeln mit gleichmäßiger Affinitätsverteilung und der Kekulé schen Formel mit abwechselnden einfachen und Äthylenbindungen zwischen den einzelnen Gliedern des C_6-Ringes zu entscheiden gestattet.

Ist nämlich im Benzolkern der Unterschied zwischen einfachen und Äthylenbindungen vollkommen aufgehoben, etwa im Sinne folgender Formeln:

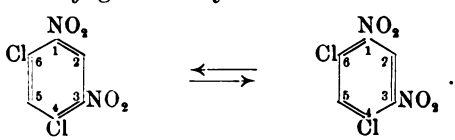
---

[1]) Diese Annalen **386**, 356ff. (1911).

Digitized by Google


oder


so müssen die beiden Chloratome im 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol *gleich reaktionsfähig* sein, da sie vollkommen gleichartig gebunden sind. Nach der Kekuléschen Formulierung dagegen müssen sie sich *verschieden* verhalten, weil auch bei Zuhilfenahme der bekannten Oszillationshypothese ein konstanter Unterschied in der Art ihrer Bindung an dem Benzolkern vorhanden ist. Stets haftet nur eins von ihnen an einem C, das mit dem benachbarten NO_2-tragenden durch eine einfache Bindung zusammenhängt, also das Ende des am O der Nitrogruppe beginnenden konjugierten Systems bildet:



Da sich nun der Affinitätsüberschuß, der aromatisch gebundenes Halogen reaktionsfähig macht, vor allem hier anhäuft, wird nur dieses Cl ähnlich „beweglich" sein wie das Cl im 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol, das andere dagegen, das allein durch die zu ihm paraständige Nitrogruppe aktiviert wird, sich Substitutionsversuchen gegenüber sehr viel widerstandsfähiger erweisen.

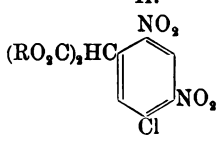
Beobachtungen, die für einen Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der beiden Chloratome und damit für die Kekulésche Benzolformel zu sprechen scheinen, sind schon wiederholt gemacht worden, vor allem von Nietzki und seinen Mitarbeitern[1]), als sie Ammoniak und primäre Amine auf 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol einwirken ließen. Dabei wurde nämlich zunächst immer nur ein Cl durch den Aminrest ersetzt, das zweite erst

[1]) Siehe darüber z. B. Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1666 (1897); **34**, 3728 (1901); **37**, 3887 (1904).

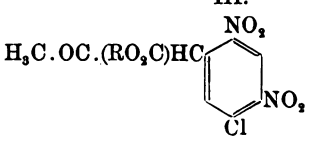
Digitized by Google

unter anderen, erheblich energischeren Versuchsbedingungen. Für die Beantwortung der von uns aufgeworfenen Frage schienen uns aber diese Beobachtungen nicht auszureichen. Konnten doch die für das erste Cl eintretenden Aminreste, ebenso wie sie selbst durch die Gegenwart von NO_2 am gleichen Benzolkern in der Betätigung ihrer basischen Eigenschaften gehemmt werden, durch diese ihrerseits den aktivierenden Einfluß der Nitrogruppen auf das zweite Cl hinunterdrücken. Dann mußte natürlich der inaktivierende Einfluß der Substitution auf letzteres ausbleiben, wenn das erste Cl nicht gegen ein basisches, sondern ein neutrales oder schwach saures Radikal ausgetauscht wurde, etwa $.CH(CO_2R)_2$ oder $.CH(CO_2R).CO.CH_3$. *Das ist aber, wie wir gefunden haben, nicht der Fall.* Denn läßt man 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol mit Natriummalonester oder Natriumacetessigester reagieren unter denselben äußeren Umständen, unter denen im 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol das Halogen glatt substituiert wird, so wird ebenso wie bei der Umsetzung mit Aminen zunächst immer nur ein Cl herausgenommen und ausschließlich *2,4-Dinitro-5-chlorphenylmalonester* (II)

II.



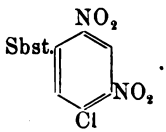
III.



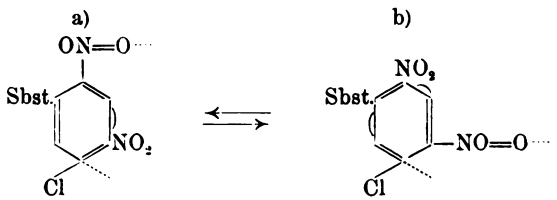
bzw. *α-2,4-Dinitro-5-chlorphenylacetessigester* (III) gebildet. Das beweist, daß die geringere Reaktionsfähigkeit des zweiten Cl nicht erst durch den für das erste eingeführten basischen Rest hervorgerufen, sondern von vornherein vorhanden ist. Und daraus wiederum folgt nach den Erwägungen, von denen wir ausgingen, die Richtigkeit der Kekuléschen Benzolformel: die Kohlenstoffatome des Benzolkerns sind durch einfache und Äthylenbindungen in regelmäßigem Wechsel miteinander verknüpft, deren Lage speziell in den chlorhaltigen pri-

Digitized by Google

mären Umsetzungsprodukten aus 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol folgendermaßen fixiert ist:



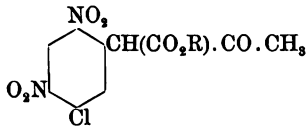
Es läßt sich erwarten, daß es sich bei einer derartigen „Festlegung" des Affinitätsüberschusses im Benzolring nicht um etwas Endgültiges, sondern um einen vorübergehenden Zustand handelt, der baldigst durch ein Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren



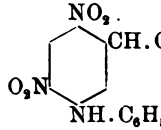
abgelöst werden wird. Unsere Versuche haben diese Erwartung bestätigt. Denn wie sie uns zeigten, besitzt auch in den gechlorten primären Umsetzungsprodukten das noch vorhandene Cl eine „Beweglichkeit", die nicht allein auf der Wirkung der p-ständigen Nitrogruppe beruhen kann, sondern den Übergang von a) mit reaktionsschwachem, in b) mit reaktionskräftigem Cl voraussetzt. Das Chlor läßt sich nämlich im Dinitrochlorphenylmalonester und im Dinitrochlorphenylacetessigester fast ebenso glatt wie im 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol gegen basische Radikale (Anilin-, Pyridin-, Hydrazin-, Phenylhydrazin-) austauschen — im Dinitrochlorphenylacetessigester allerdings nur unter gleichzeitiger Abspaltung des Acetyls —, so daß man schließlich 5-amidierte 2,4-Dinitrophenylessigester erhält:[1])

[1]) Auch durch Umkehrung der Reaktionsfolge sind, soweit wir feststellen konnten, die Dinitroamidophenylacetessigester nicht zugänglich; 1,3-Dinitro-4-amido-6-chlorbenzole scheinen mit Natriumacetessigester nicht mehr in normaler Weise zu reagieren.

Digitized by Google



$$+ 3\,NH_2.C_6H_5 =$$

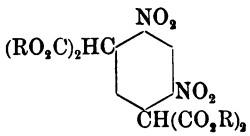


$$+ C_6H_5.NH_2.HCl$$

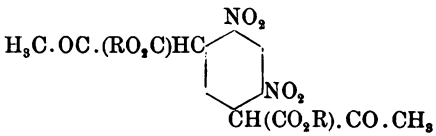
$$+ C_6H_5.NH.CO.CH_3$$

Und es läßt sich *bei hinreichend langer Reaktionsdauer* auch noch mit einem weiteren Molekül Natriummalonester oder -acetessigester in Reaktion bringen unter Bildung chlorfreier Substanzen, des *4,6-Dinitrophenylen-1,3-dimalonesters* (IV), des *4,6-Dinitrophenylen-1,3-diacetessigesters* (V) und des *4,6-Dinitrophenylen-1-acetessigester-3-malonesters* (VI)

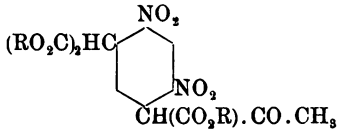
IV.



V.



VI.



Der Ersatz des zweiten Cl erfordert aber unter denselben äußeren Bedingungen etwa die achtzehnfache, in einem Fall, bei der Einwirkung von Natriumacetessigester auf Dinitrochlorphenylacetessigester, sogar die sechzigfache der zur Einführung des ersten Esterrestes notwendigen Zeit.[1])

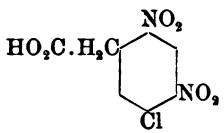
Über die zahlreichen neuen Verbindungen, die wir bei unseren Versuchen kennen lernten, finden sich nähere

[1]) Bei dem mit unseren gechlorten Estern seiner Konstitution nach engverwandten *2,4-Dinitro-5-chlortoluol* dauert nach A. Fiedler (Dissertation, Göttingen 1913, S. 40) die Umsetzung mit Natriumacetessigester ebenfalls abnorm lange, etwa achtmal länger wie

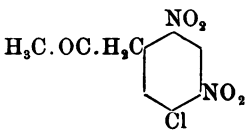
Digitized by Google

Angaben weiter unten im experimentellen Teil unserer Veröffentlichung. Eingehender beschäftigt haben wir uns vor allem mit dem *2,4-Dinitro-5-chlorphenylmalonester* (II), dem bequemsten Ausgangsmaterial für die Darstellung der reaktionsfähigen *2,4-Dinitro-5-chlorphenylessigsäure* (VII),

VII.

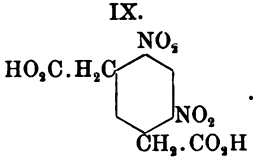


VIII.



dem *α-2,4-Dinitro-5-chlorphenylacetessigester* (III) wegen seines eigenartigen Verhaltens gegen Amine und seines glatten Überganges in das ebenfalls sehr reaktionsfähige *2,4-Dinitro-5-chlorphenylaceton* (VIII) und endlich mit dem *4,6-Dinitrophenylen-1,3-dimalonester* (IV) und der von ihm sich ableitenden *4,6-Dinitrophenylen-1,3-diessigsäure* (IX),

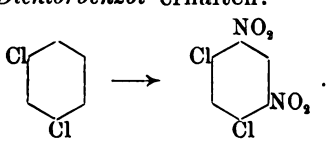
IX.



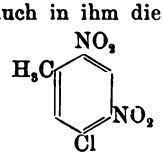
Experimentelles.

A. Darstellung des Ausgangsmaterials.

1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol wird leicht durch Nitrieren von *m-Dichlorbenzol* erhalten:



bei der nichtmethylierten Verbindung — dem 1,3-Dinitro-4-chlorbenzol. Danach würde auch in ihm die Form a)



mit der der Aktivierung des Cl ungünstigen Lagerung der Äthylenbindungen überwiegen.

Digitized by Google

Über die Ausführung dieser Operation liegen genaue Angaben von Nietzki und Schedler[1]) vor, die wir in allen Punkten zutreffend fanden. Es kam also nur darauf an, das beste Verfahren für die Darstellung des m-Dichlorbenzols zu ermitteln. Nach unseren Erfahrungen läßt es sich sowohl aus m-Chloranilin durch Austausch von NH_2 gegen Cl wie auch aus dem leicht zugänglichen 2,4-Dichloranilin durch Elimination von NH_2 in guter Ausbeute gewinnen. Dagegen versuchten wir vergebens, es durch Abspaltung von Kohlensäure aus der seit einigen Jahren technisch zugänglichen 2,4-Dichlorbenzoesäure zu erhalten.

m-Dichlorbenzol aus m-Chloranilin.

64 g m-Chloranilin werden in 640 ccm 2n-Salzsäure eingerührt, unter guter Kühlung mit einer konz. Lösung von 35 g Natriumnitrit diazotiert und langsam zu einer eiskalten Lösung von 50 g Kupferchlorür in 600 ccm 5n-Salzsäure gefügt. Man erwärmt auf dem Wasserbade, bis die schon bei gewöhnlicher Temperatur einsetzende Stickstoffentwicklung zu Ende ist, bläst das rohe Dichlorbenzol mit Wasserdampf ab und unterwirft es zur Entfernung des Chlorphenols einer nochmaligen Dampfdestillation unter Zusatz verdünnter Natronlauge. Dann wird getrocknet und rektifiziert. Ausbeute etwa 80 Proz. der Theorie.

m-Dichlorbenzol aus 2,4-Dichloranilin.

2,4-Dichloranilin erhält man leicht durch Verseifen von 2,4-Dichloracetanilid und dieses sehr glatt beim Chlorieren von Acetanilid nach Beilstein und Kurbatow[2]). Wir arbeiteten folgendermaßen:

200 g Acetanilid wurden in 720 ccm Eisessig + 80 ccm Wasser gelöst und in einer Kältemischung stehend durch einen lebhaften Chlorstrom chloriert, bis die er-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1666 (1897).

[2]) Diese Annalen 182, 94 (1877).

Digitized by Google

forderliche Gewichtszunahme von 200 g erreicht war. Schied sich dabei das zunächst entstehende p-Chloracetanilid ab, so wurde die Kühlung unterbrochen, bis es durch die Reaktionswärme wieder in Lösung ging. Gewöhnlich krystallisierte die Hauptmenge des Dichloracetanilids am Ende der Chlorierung als fester Krystallkuchen aus; der Rest wurde durch Wasser ausgefällt, scharf abgesaugt und ohne weitere Reinigung verseift, indem das Rohprodukt in überschüssiger Natronlauge suspendiert und Wasserdampf durchgeleitet wurde. Es empfiehlt sich dringend, darauf zu achten, daß die Chlorierung in der angegebenen Weise verläuft. Kleine Abänderungen in den Versuchsbedingungen genügen, um die Bildung am Stickstoff chlorierter Verbindungen zu veranlassen, die nachher beim Erwärmen mit Natronlauge heftig explodieren.

Schwieriger als die Darstellung des 2,4-Dichloranilins erwies sich seine Umwandlung in m-Dichlorbenzol. Wir versuchten sie zunächst durch Erwärmen des Dichlordiazobenzols mit Zinnchlorür und Natronlauge zu erreichen, erhielten dabei aber neben viel Harz nur etwa $^1/_4$ der Theorie an halogeniertem Kohlenwasserstoff. Nicht wesentlich besser war das Ergebnis, als wir *2,4-Dichlorphenylhydrazin*[1]) mit Kupfersulfat oxydierten.

---

[1]) Aus diazotiertem 2,4-Dichloranilin nach der Methode von E. Fischer; aus Ligroin weiße Nadeln, Schmelzp. 90°.

0,1324 g gaben 18,2 ccm Stickgas bei 19° und 752 mm Druck.
0,1226 g „ 0,1959 AgCl.

	Ber. für $C_6H_6N_2Cl_2$	Gef.
N	15,83	15,90
Cl	40,07	39,83

Benzaldehyd-2,4-dichlorphenylhydrazon, aus 1,1 g Benzaldehyd und 1,8 g Dichlorphenylhydrazin in 20 ccm Alkohol durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade, krystallisiert aus Alkohol in farblosen Rhomboedern vom Schmelzp. 105°.

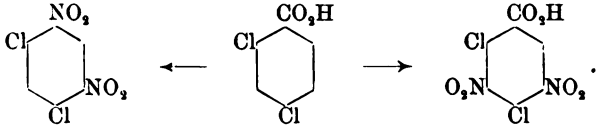
0,1690 g gaben 0,3628 CO_2 und 0,0595 g H_2O.
0,1557 g „ 13,8 ccm Stickgas bei 12° und 750 mm Druck.

Digitized by Google

Als brauchbar für unsere Zwecke erprobten wir schließlich das von Chattaway und Evans vorgeschlagene Desamidierungsverfahren[1]): Wir lösten 50 g Dichloranilin in 250 ccm Alkohol, fügten 100 g rauchende Salzsäure und danach unter Wasserkühlung eine Suspension von 25 g Natriumnitrit in 50 ccm Alkohol hinzu. Nach einer Stunde verjagten wir den Überschuß an Äthylnitrit durch vorsichtiges Erwärmen der Reaktionsmischung, die inzwischen dunkelrot geworden war, und bliesen Alkohol und m-Dichlorbenzol mit Wasserdampf ab; die Ausbeute an letzterem betrug nach dem Rektifizieren etwa 60 Proz. der Theorie.

Versuche zur Darstellung von m-Dichlorbenzol bzw. Dinitro-m-dichlorbenzol aus 2,4-Dichlorbenzoesäure.[2])

2,4-Dichlorbenzoesaures Natrium wird nach unseren Erfahrungen bei der Destillation mit Natronkalk nur zum kleinen Teil in m-Dichlorbenzol verwandelt, in der Hauptsache aber in anderer Weise zersetzt. Auch durch Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Mineralsäuren unter Druck konnten wir die CO_2-Abspaltung nicht, durch energisches Nitrieren nur in untergeordnetem Maße erreichen. Neben wenig 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol entsteht dabei vor allem *3,5-Dinitro-2,4-dichlorbenzoesäure*:



19 g Dichlorbenzoesäure wurden in ein Gemisch von 40 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) und 34 ccm

	Ber. für $C_{13}H_{10}N_2Cl_2$	Gef.
C	58,86	58,55
H	3,80	3,94
N	10,57	10,48

[1]) Zentralbl. **1896** II, 28.

[2]) Das Material für diese Versuche verdanken wir der „Badischen Anilin- und Sodafabrik", die es uns auf unsere Bitte in liebenswürdigster Weise zur Verfügung stellte.

Digitized by Google

Schwefelsäure eingetragen und die klare, braune Flüssigkeit unter öfterem Umschütteln auf dem Wasserbad erwärmt. Sie begann bald Krystallnadeln auszuscheiden und erstarrte dadurch nach einigen Stunden vollkommen. Wir ließen erkalten, fällten das Reaktionsprodukt durch Eintragen in Eiswasser und zogen es wiederholt mit Natriumcarbonatlösung aus. Dabei blieb nur ein geringer Rückstand von *Dinitro-m-dichlorbenzol* (0,5 g; Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol 103°). Aus dem Filtrat fällte Salpetersäure einen weißen, krystallinischen Körper, der aus verdünntem Alkohol in farblosen, dünnen Prismen vom Schmelzp. 210—211° herauskam und sich durch seinen Stickstoffgehalt als *Dinitrodichlorbenzoesäure* erwies.

0,1882 g gaben 16,3 ccm Stickgas bei 23° und 754 mm Druck.

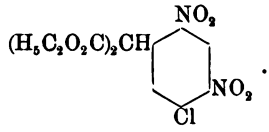
	Ber. für $C_7H_2O_6N_2Cl_2$	Gef.
N	9,97	9,91

Ihre Eigenschaften und Umsetzungen werden auf Veranlassung des einen von uns zurzeit von Fräulein H. Tredway untersucht.

B. Ersatz eines Chloratomes im 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol.

I. *Einführung von* $-CH(CO_2C_2H_5)_2$:

2,4-Dinitro-5-chlorphenylmalonsäurediäthylester,



4,6 g Natriumdraht werden mit einer Auflösung von 32 g Äthylmalonat in 200 ccm Äther übergossen. Ist alles Metall verschwunden, so fügt man 23,7 g Dinitrodichlorbenzol in 237 ccm Äther hinzu und erwärmt das Gemisch, das sich sofort rot zu färben beginnt, 4 Stunden auf dem Wasserbad. Nach dem Erkalten wird erst mit Wasser, dann mit sehr verdünnter Natronlauge extrahiert — scheidet sich dabei die in verdünnter Natron-

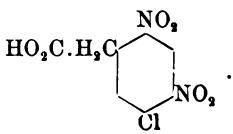
Digitized by Google

lauge ziemlich schwer lösliche Natriumverbindung des Dinitrochlorphenylmalonesters ab, so bringt man sie am besten durch weiteren Wasserzusatz wieder in Lösung — und der dunkelrote Gesamtextrakt nach dem Filtrieren salpetersauer gemacht. Dabei fällt der Ester als schweres, gelbes, schnell erstarrendes Öl aus. Aus heißem Alkohol erhielten wir ihn das erstemal in feinen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 59—60°, später immer in 4° höher schmelzenden Blättchen, die sich unverändert umkrystallisieren, sich aber, wenn man die Lösung rechtzeitig mit der ersten Form impft, auch in diese überführen lassen.[1])

0,2259 g gaben 0,3581 CO_2 und 0,0785 H_2O.
0.1282 g „ 9 ccm Stickgas bei 21° und 752 mm Druck.
0,1411 g „ 0,0568 AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_{13}O_8N_2Cl$	Gef.
C	43,26	43,23
H	3,63	3,89
N	7,77	8,07
Cl	9,84	9,96

2,4-Dinitro-5-chlorphenylessigsäure,



Dinitrochlorphenylmalonester kann durch Kochen mit Eisessig-Schwefelsäure in der früher[2]) schon beschriebenen Weise leicht zu Dinitrochlorphenylessigsäure verseift werden. Bequemer erreicht man die Umwandlung jedoch auf folgendem Wege: 12 g des Esters werden unter gelindem Erwärmen in 90 ccm Schwefelsäure gelöst und der Lösung vorsichtig unter gutem Rühren etwa 30 ccm Wasser hinzugefügt. Nach wenigen Augenblicken beginnt lebhafte Kohlendioxydentwicklung; man

[1]) Über eine ähnliche Beobachtung am Trinitrophenylmalonester siehe Jackson und Phimey, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 3066 (1895).

[2]) Diese Annalen 379, 181 (1910).

Digitized by Google

unterstützt sie durch weiteres mäßiges Erwärmen und gießt, wenn sie zu Ende ist, auf Eis. Dabei fällt ein Teil der neuen Säure als bald erstarrendes Öl aus; den Rest gewinnt man durch Ausäthern.[1]) Sie schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 161—162°.

0,2040 g gaben 19,7 ccm Stickgas bei 15° und 740 mm Druck.

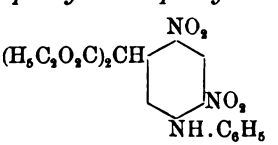
	Ber. für $C_8H_5O_6N_2Cl$	Gef.
N	10,75	10,91

2,4-Dinitro-5-chlorphenylessigsäuremethylester krystallisiert aus Methylalkohol in langen, gelblichweißen Nadeln vom Schmelzp. 66°, der *Äthylester* aus Äthylalkohol in kürzeren, bei 81° schmelzenden Nädelchen, die analysiert wurden.

0,1395 g gaben 11,8 ccm Stickgas bei 23° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_9O_6N_2Cl$	Gef.
N	9,71	9,70

2,4-Dinitro-5-phenylamido-phenylmalonsäurediäthylester,



1,8 g des gechlorten Esters wurden in 18 ccm Alkohol mit 0,6 g Anilin und 0,8 g krystallisiertem Natriumacetat 2 Stunden gekocht, wobei die ursprünglich tief dunkelrote Färbung des Gemisches allmählich in ein helles Orange überging, dann bis zu bleibender Trübung mit Wasser versetzt. Beim Erkalten krystallisierte die Anilidoverbindung in gelben Krystallblättern aus, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 118° zu einer orangeroten Flüssigkeit schmolzen.

---

[1]) Über die Darstellung von Dinitro-m-chlorphenylessigsäure aus m-Chlorphenylessigsäure bzw. m-Chlortoluol, die freilich für präparative Zwecke neben unserem Verfahren kaum in Frage kommt, siehe Anna Fiedler, Dissertation, S. 54ff. (Göttingen 1913).

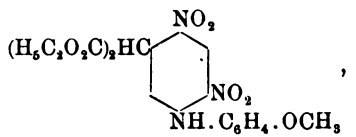
Digitized by Google

0,1483 g gaben 0,2982 CO_2.

	Ber. für $C_{19}H_{19}O_8N_3$	Gef.
C	54,84	54,84

Unter den gleichen äußeren Bedingungen lieferte p-Anisidin

2,4-Dinitro-5-p-methoxyphenylamido-phenylmalonsäure-diäthylester,



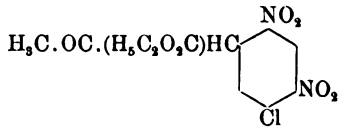
schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol und daraus in orangeroten Naden vom Schmelzp. 132° krystallisierend.

0,1948 g gaben 0,3804 CO_2 und 0,0836 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{21}O_9N_3$	Gef.
C	53,66	53,26
H	4,73	4,82

II. *Einführung von* $.HC(CO_2C_2H_5).CO.CH_3$:

α-2,4-Dinitro-5-chlorphenylacetessigsäureäthylester,



Der Ester entsteht in einer Ausbeute von etwa 80 Proz. der Theorie, wenn man 23,7 g Dinitrodichlorbenzol mit 31 g Natriumacetessigester in 550 ccm Äther 4 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt und dann in der bereits beschriebenen Weise weiter verfährt. Aus der tiefroten wäßrigen Lösung seiner Natriumverbindung fällt Salpetersäure ihn in gelblichen, bald in fester Form sich absetzenden Öltropfen; sie lösen sich leicht in heißem Alkohol und schießen daraus beim Erkalten in dicken, gelben Krystallen an, deren Schmelzpunkt wir bei 115—116° fanden.

Digitized by Google

0,2351 g gaben 0,3747 CO_2 und 0,0725 H_2O.
0,1255 g „ 9 ccm Stickgas bei 21° und 748 mm Druck.
0,2377 g „ 0,1006 AgCl.

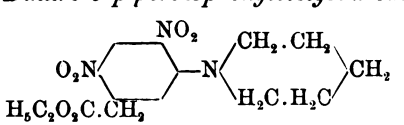
	Ber. für $C_{12}H_{11}O_7N_2Cl$	Gef.
C	43,56	43,47
H	3,36	3,45
N	8,48	8,20
Cl	10,72	10,47

Der Äther von der Darstellung des Esters liefert nach dem Trocknen und Abdestillieren 4—5 g unangegriffenes Dinitrodichlorbenzol zurück.

Dinitrochlorphenylacetessigester und NH_3:
2,4-Dinitro-5-chlorphenylessigsäureäthylester, $C_{10}H_9O_6N_2Cl$.

Leitet man in eine Lösung von 2 g Dinitrochlorphenylacetessigester in 100 ccm trocknem Äther gasförmiges Ammoniak, so färbt sie sich erst rot, dann braun, grün und schließlich tiefblau, während sich am Boden des Kolbens ein zähes, dunkelgrünes Öl ansammelt. Weitere Mengen davon hinterbleiben beim Verdunsten des abgegossenen Äthers. Durch sehr häufiges Umkrystallisieren aus heißem Alkohol lassen sich gelbe Nädelchen daraus isolieren, die wir durch Schmelzpunkt (81°) und sonstige Eigenschaften als 2,4-Dinitro-5-chlorphenylessigsäureäthylester charakterisieren konnten.

Dinitrochlorphenylacetessigester und Piperidin:
2,4-Dinitro-5-piperidophenylessigsäureäthylester,



3,3 g Dinitrochlorphenylacetessigester wurden mit 50 ccm Alkohol und 2 g Piperidin 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die rote Reaktionsflüssigkeit hinterließ beim Verdunsten gelbe Krystallkrusten, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol in lange, feine Nadeln übergingen; sie schmolzen bei 100—101° und erwiesen sich bei der Analyse als Phenylessigesterderivat:

Digitized by Google

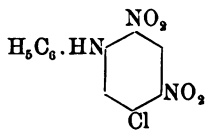
0,2165 g gaben 0,4243 CO_2 und 0,1114 H_2O.
0,1043 g „ 11,6 ccm Stickgas bei 19° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{19}O_6N_3$	Gef.
C	53,38	53,45
H	5,68	5,75
N	12,47	12,67

Dementsprechend bekommt man dieselbe Verbindung auch, wenn man 2,9 g 2,4-Dinitro-5-chlorphenylessigsäureäthylester und 2 g Piperidin in 5 ccm Alkohol bei Wasserbadtemperatur aufeinander einwirken läßt.

Auch durch Umkehrung der Reaktionsfolge, nämlich dadurch, daß man Dinitro-m-dichlorbenzol zuerst mit Piperidin und dann mit Natriumacetessigester zusammenbringt, ist Dinitropiperidophenyl*acet*essigester nicht zugänglich. Denn *Dinitropiperidochlorbenzol* scheint, ebenso wie *2,4-Dinitro-5-chloranilin* und *2,4-Dinitro-5-chlordiphenylamin*

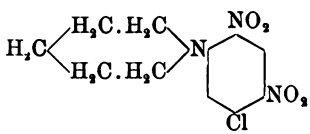
und



,

die wir zu analogen Versuchen heranzogen, unter den üblichen Bedingungen zu glatter Umsetzung mit Natriumacetessigester und Natriummalonester nicht mehr befähigt zu sein.

2,4-Dinitro-1-piperido-5-chlorbenzol,



,

aus 12 g Dinitro-m-dichlorbenzol, 6,5 g Piperidinchlorhydrat und 14 g krystallisiertem Natriumacetat in 80 ccm Alkohol durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade gewonnen, krystallisiert aus Alkohol in orangeroten, derben Prismen und schmilzt bei 117—118°.

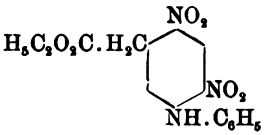
0,2124 g gaben 0,3578 CO_2 und 0,0816 H_2O.
0,1533 g „ 0,0773 AgCl.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_4N_3Cl$	Gef.
C	46,22	45,94
H	4,24	4,29
Cl	12,41	12,47

Dinitrochlorphenylacetessigester und Anilin:

2,4-Dinitro-5-anilidophenylessigsäureäthylester,



Dieser Ester entsteht

a) aus 3,3 g Dinitrochlorphenylacetessigester, 2 g Anilin, 2 g krystallisiertem Natriumacetat in 40 ccm Alkohol,

b) aus 2,9 g Dinitrochlorphenylessigsäureäthylester, 1 g Anilin, 2 g krystallisiertem Natriumacetat in 40 ccm Alkohol

bei dreistündigem Kochen auf dem Wasserbade.

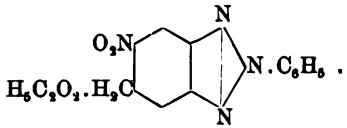
Man filtriert heiß vom ausgeschiedenen Chlornatrium ab und reinigt die beim Erkalten in reichlicher Menge abgeschiedenen gelben Krystallblätter durch mehrmaliges Lösen in siedendem Alkohol; sie schmelzen danach bei 75—76°.

0,1940 g gaben 0,3947 CO_2 und 0,0782 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{15}O_6N_3$	Gef.
C	55,63	55,49
H	4,38	4,50

Dinitrochlorphenylacetessigester und Phenylhydrazin:

N-Phenyl-4-nitropseudoazimidobenzol-3-essigsäureäthylester,



Man löst 3,3 g des Acetessigesters in 25 g Alkohol, fügt 1,4 g kryst. Natriumacetat und 2,2 g Phenylhydrazin hinzu und erhitzt das tief braunrot gefärbte Gemisch auf dem Wasserbade, bis die Kochsalzabscheidung be-

Digitized by Google

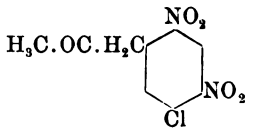
endet ist und es sein Aussehen nicht mehr weiter ändert, filtriert und läßt eindunsten. Dabei bleiben öldurchtränkte Krystallkrusten zurück, die man auf Ton streicht und dort wiederholt mit etwas Alkohol auswäscht. Sie liefern nach dieser Behandlung beim Umkrystallisieren aus Alkohol derbe, braune, brüchige, bei 119° sich verflüssigende Nadeln.

0,1283 g gaben 19 ccm Stickgas bei 21° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_4N_4$	Gef.
N	17,17	17,15

Dieselbe Verbindung kann auch gewonnen werden, wenn man in obiger Vorschrift den Dinitrochlorphenylacetessigester durch die äquivalente Menge Dinitrochlorphenylessigsäureäthylester ersetzt. Als Nebenprodukt erhielten wir in diesem Fall eine Substanz, die aus Alkohol in prächtigen, gelbroten Krystallen vom Schmelzpunkt 109—110° sich abscheidet. Sie bleibt zurück, wenn man das rohe Reaktionsprodukt nach dem Abpressen auf Ton mit Äther behandelt. Für eine Analyse reichte die Ausbeute daran leider nicht.

2,4-Dinitro-5-chlorphenylaceton,



Das Keton bildet sich in fast quantitativer Ausbeute, wenn man 11 g fein gepulverten Dinitrochlorphenylacetessigester mit 100—110 ccm Schwefelsäure übergießt und unter gutem Umrühren, aber ohne zu kühlen, 30 ccm Wasser zutropft. Wenn kein CO_2 mehr entweicht, gießt man die braune klare Lösung auf Eis und krystallisiert das Rohketon nach dem Erstarren einige Male aus verdünntem Alkohol um. Es setzt sich daraus in dünnen, zu Büscheln vereinigten Nadeln von ganz schwach bräunlicher Farbe ab und schmilzt bei 97—98°.

Digitized by Google

0,1520 g gaben 0,2325 CO_2 und 0,0393 H_2O.
0,1732 g „ 16,3 ccm Stickgas bei 15° und 740 mm Druck.
0,1027 g „ 0,0585 AgCl.

	Ber. für $C_9H_7O_5N_2Cl$	Gef.
C	41,77	41,72
H	2,73	2,89
N	10,84	10,86
Cl	13,72	14,09

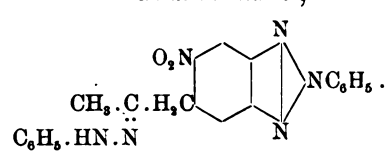
Versetzt man eine Lösung von 1,3 g Dinitrochlorphenylaceton in 20 ccm lauwarmem Alkohol mit 0,54 g Phenylhydrazin, so färbt sie sich weinrot und scheidet bald reichlich dünne, rote Nadeln ab, die auch von siedendem Alkohol nur mäßig leicht aufgenommen werden und nach dem Umkrystallisieren daraus bei 148—149° schmelzen. Sie sind ihrem Stickstoffgehalt nach *Dinitrochlorphenylacetonphenylhydrazon*:

0,1255 g gaben 17,6 ccm Stickgas bei 19° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{13}O_4N_4Cl$	Gef.
N	16,07	16,07

Erwärmt man das Gemisch dagegen einige Zeit auf dem Wasserbad, so färbt es sich dunkel und hinterläßt beim Verdunsten des Alkohols einen schmierigen, schwarzbraunen Rückstand, aus dem durch häufiges Umkrystallisieren eine geringe Menge einer oberhalb 180° schmelzenden Substanz isoliert werden kann. Sie ist identisch mit dem

Phenylhydrazon des N-Phenyl-3-acetonyl-4-nitropseudoazimidobenzols,



In besserer Ausbeute und reinerem Zustande gewinnt man dieses, wenn man 2,6 g Dinitrochlorphenylaceton in 100 ccm Alkohol bei Wasserbadtemperatur mit 3,25 g Phenylhydrazin und 2 g kryst. Natriumacetat reagieren läßt. Es krystallisiert aus heißem Alkohol in

Digitized by Google

glitzernden, gelben Nädelchen, schmilzt bei 184—185° unter Zersetzung und verändert sich auch beim Aufbewahren ziemlich schnell in nicht näher untersuchter Weise.

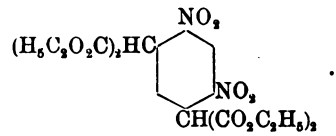
0,1252 g gaben 23,6 ccm Stickgas bei 21° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{17}O_8N_5$	Gef.
N	21,82	21,80

C. Ersatz beider Chloratome im 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol.

I. *Einführung zweier Malonesterreste:*

4,6-Dinitrophenylen-1,3-dimalonsäuretetraäthylester,



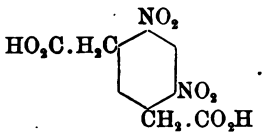
Ebenso wie gegen Aminreste läßt sich das Chlor des 2,4-Dinitro-5-chlorphenylmalonesters bei anhaltender Einwirkung von überschüssigem Natriummalonester gegen einen weiteren Malonesterrest austauschen. Um präparativ Dinitrophenylendimalonester zu gewinnen, braucht man aber das chlorhaltige Zwischenprodukt natürlich nicht zu isolieren. Man verfährt vielmehr so, daß man auf 24 g Dinitrodichlorbenzol statt 37 g Natriummalonester und 500 ccm Äther 74 g bzw. 1000 ccm anwendet und entsprechend länger kocht. Nach einer Reaktionsdauer von 75 Stunden erhielten wir etwa 65 Proz., nach 100 Stunden etwa 80 Proz. der Theorie an Dinitrophenylendimalonsäuretetraäthylester. Er krystallisiert aus Alkohol in weißen, glänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 57—58°.

0,2210 g gaben 0,4017 CO_2 und 0,1030 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{24}O_{12}N_2$	Gef.
C	49,57	49,57
H	5,00	5,22

Digitized by Google

4,6-Dinitrophenylen-1,3-diessigsäure,



Verseift man Dinitrophenylendimalonester in der üblichen Weise durch Kochen mit Eisessig-Schwefelsäure und verdünnt dann mit Wasser, so wird nur ein wenig dunkles Harz gefällt. Man filtriert es ab und zieht das Filtrat wiederholt mit Äther aus. Beim Verdampfen hinterläßt der Auszug ein flüssiges Gemisch von Essigsäure und Dinitrophenylendiessigsäure, aus dem man erstere durch weiteres Eindunsten über Natronkalk oder Kaliumhydroxyd leicht entfernen kann. Der feste Rückstand wird in möglichst wenig heißem Wasser gelöst; beim Erkalten schießt daraus die reine Säure in schwach bräunlichgelben Nadeln an, die sich bei 185—186° unter lebhafter CO_2-Entwicklung verflüssigen.

0,1409 g gaben 0,2189 CO_2 und 0,0365 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_8O_8N_2$	Gef.
C	42,24	42,37
H	2,84	2,90

4,6-Dinitrophenylen-1,3-diessigsäuredimethylester, leicht zu erhalten durch halbtägiges Kochen der Säure mit dem fünffachen Gewicht methylalkoholischer Schwefelsäure (5 Vol. CH_3OH auf 1 Vol. SO_4H_2), krystallisiert aus Methylalkohol in hellbräunlichen Nadeln und schmilzt bei 95—96°.

0,1747 g gaben 0,2958 CO_2 und 0,0646 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_8N_2$	Gef.
C	46,14	46,18
H	3,88	4,14

Der ebenso zugängliche *Diäthylester* verflüssigt sich bei 82—83°.

0,1990 g gaben 0,3605 CO_2 und 0,0879 H_2O.

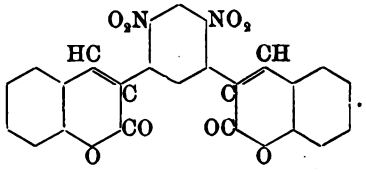
	Ber. für $C_{14}H_{16}O_8N_2$	Gef.
C	49,39	49,41
H	4,74	4,94

Digitized by Google

Ein Gemisch dieses Esters mit wechselnden Mengen freier Säure bildet sich, wenn man eine Lösung von Dinitrophenylendimalonsäuretetraäthylester in konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig mit Wasser verdünnt. Man verfährt deshalb nach unseren Erfahrungen bei der Bereitung von Dinitrophenylendiessigester am besten folgendermaßen:

14,2 g Dimalonester werden fein zerrieben mit etwa 150 ccm Schwefelsäure verrührt und durch langsame Zugabe von 75 ccm Wasser verseift. Man erwärmt schwach, bis die CO_2-Abspaltung beendet ist, verdünnt nach dem Erkalten weiter mit Wasser, äthert aus und trocknet über Natriumsulfat. Dann wird der Äther abdestilliert und der feste Rückstand von Säure und Ester durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure völlig in letzteren verwandelt.

1,3-Di-α-cumarino-4,6-dinitrobenzol,



Als wir ein Gemisch von 1,7 g Dinitrophenylendiessigsäurediäthylester mit etwa 2 g Salicylaldehyd und 7 Tropfen Piperidin auf dem Wasserbade erwärmten, war es nach kurzer Zeit zu einer festen, hellgelben Masse erstarrt. Sie wurde zerrieben, mit Alkohol ausgekocht und aus Eisessig, der sie übrigens auch bei längerem Kochen nicht allzu reichlich löst, umkrystallisiert und so in gelben, feinen Nädelchen vom Schmelzp. 267° und der Zusammensetzung des erwarteten Dicumarins erhalten.[1])

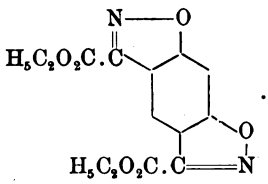
[1]) Diese und die folgenden Reaktionen des Dinitrophenylendiessigsäurediäthylesters hat Frl. A. Fiedler untersucht; siehe darüber ihre Dissertation S. 54ff. (Göttingen 1913). Borsche.

Digitized by Google

0,1912 g gaben 0,4414 CO_2 und 0,0476 H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{12}O_8N_2$	Gef.
C	63,14	62,96
H	2,66	2,78

Benz-1,6; 3,4-diisoxazol-γ,γ'-dicarbonsäurediäthylester,



Wir versetzten eine alkoholische Lösung von 6,8 g des Diäthylesters bei Zimmertemperatur mit 5 g Isoamylnitrit und danach unter gutem Umschütteln mit 0,92 g Natrium in 20 ccm Alkohol. Das Gemisch wurde zuerst fast schwarz und undurchsichtig, hellte sich aber allmählich wieder auf und setzte nach einiger Zeit Krystalle ab, die abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Es waren weiße, schillernde Blättchen vom Schmelzp. 151°, bei deren Bildung der Analyse nach beide Essigesterreste reagiert hatten und beide NO_2-Gruppen des Ausgangsmaterials unter Ringschluß eliminiert worden waren:

0,1867 g gaben 0,3774 CO_2 und 0,0676 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{12}O_6N_2$	Gef.
C	55,24	55,13
H	3,98	4,05

Dinitrophenylendiessigsäuredimethylester liefert in methylalkoholischer Lösung unter denselben Bedingungen *Benzdiisoxazoldicarbonsäuredimethylester*, aus Methylalkohol weiße Blättchen vom Schmelzp. 229—230°.

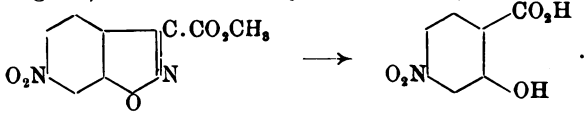
0,2470 g gaben 0,4712 CO_2 und 0,0667 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_8O_6N_2$	Gef.
C	52,16	52,03
H	2,92	3,02

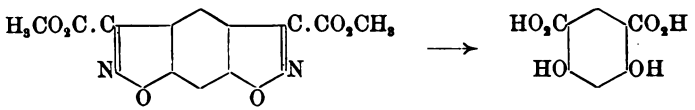
Wie der eine von uns vor kurzem mit P. Oppenheimer zusammen gefunden hat, geht 5-Nitrobenzisox-

Digitized by Google

azol-2-carbonsäuremethylester, mit der zwei- bis dreifachen Menge 5n-Salzsäure einige Stunden auf 150° erhitzt glatt, in 4-Nitrosalicylsäure über[1]):

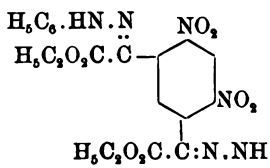


Wir haben unseren Ester in derselben Weise behandelt, aber an Stelle der erwarteten *4,6-Dioxybenzol-1,3-dicarbonsäure*:



nur ihre Zerfallsprodukte bekommen. Beim Öffnen der Bombenröhren entwich reichlich Kohlendioxyd. Ihr Inhalt, eine klare, rötliche Flüssigkeit, wurde von einer Kleinigkeit kohliger Substanz abfiltriert, wiederholt ausgeäthert und zur Trockne gedampft. Dabei blieb nur ein minimaler, zu näherer Untersuchung nicht ausreichender Rückstand, dessen alkoholische Lösung nach Zusatz eines Tropfens Alkalilauge mit prachtvoll hellgrüner Farbe und außerordentlicher Intensität zu fluorescieren begann. Der getrockne Ätherauszug ergab beim Abdestillieren einen nichtflüchtigen, farblosen Rest, der schnell zu weißen, bei 118° schmelzenden Nadeln erstarrte und leicht als *Resorcin* charakterisiert werden konnte.

4,6-Dinitrophenylen-1,3-diglyoxylsäurediäthylesterdiphenylhydrazon,



6,8 g Dinitrophenylendiessigester in 550 ccm Alkohol wurden bei 0° mit einer aus 4 g Anilin bereiteten, mög-

[1]) Diese Annalen **390**, 1 (1912).

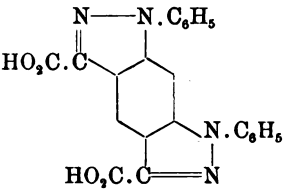
Digitized by Google

lichst konzentrierten wäßrigen Lösung von Phenyldiazoniumchlorid und einer ebensolchen von 20 g kryst. Natriumacetat vermischt und 4 Tage im Eisschrank sich selbst überlassen. Sie färbte sich bald dunkelrot und schied allmählich das Dihydrazon als gelbroten Niederschlag ab. Es wurde durch Lösen in siedendem Chloroform und Zusatz von Alkohol bis zu beginnender Trübung in orangefarbenen Blättchen erhalten und schmolz bei 201°. Ausbeute fast quantitativ.

0,1605 g gaben 21,9 ccm Stickgas bei 22° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{26}H_{24}O_6N_6$	Gef.
N	15,34	15,56

Zur Umwandlung in *Benzodiphenyldipyrazoldicarbonsäure*



bzw. ihren Diäthylester[1]) wurden 2,7 g Diphenylhydrazon in 400 ccm heißem Alkohol gelöst und tropfenweise Natronlauge zugefügt, solange sie noch eine sichtbare Veränderung hervorrief. Die Flüssigkeit färbte sich zuerst blauschwarz, hellte sich aber langsam auf und hatte am nächsten Tage einen flockig-gequollenen Niederschlag abgesetzt, der aus heißem Wasser in rötlichgelben Nadeln krystallisierte. Salzsäure fällte aus ihrer wäßrigen Lösung eine hellgelbe gelatinöse Masse, die sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol in feine, bei 266° schmelzende Nadeln verwandelte. Sie enthielten 1 Mol. Wasser mehr als das erwartete Benzodipyrazol:

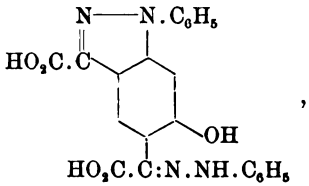
0,1252 g gaben 0,2904 CO_2 und 0,0474 H_2O.
0,1075 g „ 12,7 ccm Stickgas bei 21° und 751 mm Druck.

[1]) Näheres über diese Reaktion siehe Ber. d. d. chem. Ges. 42, 610 (1909).

Digitized by Google

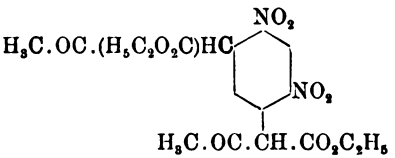
Ber. für	$C_{22}H_{14}O_4N_4$	$C_{22}H_{16}O_5N_4$	Gef.
C	66,31	63,42	63,26
H	3,54	3,87	4,24
N	14,85	13,49	13,23

Sie waren also wohl, worauf auch ihre Färbung hindeutete, ein *α-Phenylisindazolderivat etwa folgender Konstitution*:



aus dem Benzodipyrazol durch hydrolytische Aufspaltung eines Pyrazolringes hervorgegangen. Wir haben diese Vermutung jedoch bisher keiner weiteren experimentellen Prüfung unterzogen.

II. *Einführung zweier Acetessigesterreste*: *α,α'-4,6-Dinitrophenylen-1,3-diacetessigsäurediäthylester*,



52 g Acetessigester werden mit 400 ccm Äther verdünnt und mit 9,2 g Natriumdraht umgesetzt, dann mit einer Auflösung von 24 g Dinitro-m-dichlorbenzol in 240 ccm Äther 240 Stunden lang gekocht. Selbst nach dieser Zeit findet man in dem Reaktionsgemisch beim Aufarbeiten noch viel Dinitrochlorphenylacetessigester, den man durch vielfach wiederholte fraktionierte Krystallisation des Rohproduktes aus Alkohol entfernen muß. Verluste an Diacetessigester sind dabei kaum zu vermeiden; wir erhielten rein nur etwa 15 g davon (= 35 Proz. der Theorie) in derben, hellgelben, bei 106 bis 107° schmelzenden Krystallen.

0,2093 g gaben 0,3916 CO_2 und 0,0924 H_2O.
0,1062 g „ 6,1 ccm Stickgas bei 20° und 759 mm Druck.

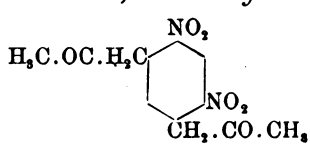
Digitized by Google

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_{10}N_2$	Gef.
C	50,92	51,03
H	4,75	4,94
N	6,61	6,68

Dinitrophenylendiacetessigsäurediäthylester und NH_3: Dinitrophenylendiessigsäurediäthylester, $C_{14}H_{16}O_8N_2$.

Übergießt man 1 g des Diacetessigesters mit 50 ccm trocknem Äther und sättigt unter Kühlung mit NH_3-Gas, so färbt sich die anfänglich goldgelbe Lösung erst rot, dann braun und schließlich blaugrün. Zugleich scheiden sich farblose allmählich zu weißen Nadeln erstarrende Öltröpfchen ab, die den Schmelzp. 82° des *Acetamids* besitzen. Die von ihnen abgegossene Flüssigkeit liefert beim Verdunsten das rohe Entacylierungsprodukt, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol in jeder Hinsicht mit dem schon vorhin beschriebenen *4,6-Dinitrophenylen-1,3-diessigsäurediäthylester* übereinstimmte.

4,6-Dinitro-1,3-diacetonylbenzol,



2 g des Dinitrophenylendiacetessigesters werden in 30 ccm Schwefelsäure gelöst und durch langsamen Zusatz von 12—15 ccm Wasser verseift. Das schwarzbraune Reaktionsgemisch gießt man, wenn die Kohlendioxydentwicklung zu Ende ist, auf Eis und isoliert das rohe Diketon durch Abfiltrieren bzw. Ausäthern. Es krystallisiert aus Alkohol in gelblichweißen Nadeln und schmilzt bei 122—123°.

0,2504 g gaben 0,4735 CO_2 und 0,0987 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_6N_2$	Gef.
C	51,41	51,57
H	4,32	4,41

Mit Phenylhydrazin vereinigt sich die Verbindung in alkoholisch-essigsaurer Lösung leicht zu einem *Di-*

Digitized by Google

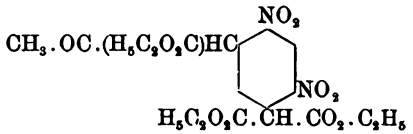
phenylhydrazon, braunroten Nädelchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 174—175° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

0,2985 g gaben 0,6837 CO_2 und 0,1436 H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{24}O_4N_6$	Gef.
C	62,57	62,47
H	5,26	5,38

III. *Einführung eines Malonester- und eines Acetessigesterrestes:*

4,6-Dinitrophenylen-1-malonsäure-3-acetessigsäuretriäthylester,

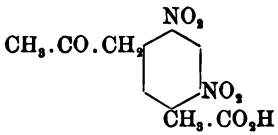


Wir gewannen diesen Ester sowohl aus Dinitrochlorphenylmalon- und Natriumacetessigester wie aus Dinitrochlorphenylacetessig- und Natriummalonester unter den üblichen Versuchsbedingungen. Er krystallisiert aus Alkohol in hellgelben, derben Prismen und schmilzt bei 76°; die Ausbeute daran betrug bei 72 stündigem Erhitzen etwa $^3/_4$ der theoretisch möglichen.

0,2247 g gaben 0,4134 CO_2 und 0,1039 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{22}O_{11}N_2$	Gef.
C	50,20	50,18
H	4,88	5,17

4,6-Dinitro-3-acetonylphenylessigsäure,



Wenn man Dinitrophenylenmalonacetessigester (2,4 g) in 30 ccm Schwefelsäure löst, auf die Temperatur des siedenden Wasserbades erwärmt und vorsichtig 10—12 ccm Wasser hinzufügt, werden alle Carboxäthyle verseift und es entsteht unter lebhafter CO_2-Entwicklung Dinitroacetonylphenylessigsäure:

$$C_{19}H_{22}O_{11}N_2 + 3H_2O = C_{11}H_{10}O_7N_2 + 3C_2H_5.OH + 2CO_2.$$

Digitized by Google

Ein Teil davon scheidet sich beim Verdünnen der erkalteten schwefelsauren Flüssigkeit mit Eiswasser aus, die Hauptmenge bleibt gelöst und muß ausgeäthert werden. Sie krystallisiert aus Eisessig in weißen Blättchen und schmilzt bei 174—175° unter Aufschäumen.

0,2081 g gaben 0,3562 CO_2 und 0,0643 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_7N_2$	Gef.
C	46,79	46,68
H	3,57	3,46

Dinitroacetonylphenylessigsäureäthylester wird leicht erhalten, wenn man die freie Säure mit der dreifachen Menge alkoholischer Schwefelsäure (1 Vol. SO_4H_2 in 10 Vol. Alkohol) einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Er entsteht aber auch direkt aus dem Malonacetessigsäuretriäthylester, wenn man dessen schwefelsaure Lösung *nicht bei Wasserbadtemperatur*, *sondern in der Kälte* sehr allmählich verdünnt. Aus heißem Alkohol kommt er in feinen weißen Nadeln heraus; der Schmelzpunkt liegt bei 109—110°.

0,2251 g gaben 0,4147 CO_2 und 0,0965 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_7N_2$	Gef.
C	50,30	50,24
H	4,55	4,80

Das *Phenylhydrazon* dieses Esters krystallisiert aus Eisessig in prächtigen, leuchtend roten Nadeln, die sich bei 141—142° verflüssigen.

0,1679 g gaben 0,3501 CO_2 und 0,0796 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{20}O_6N_4$	Gef.
C	56,97	56,87
H	5,04	5,31

(Geschlossen den 6. Dezember 1913.)

Digitized by Google

Digitized by Google

Zur Kenntnis der Acetylierung organischer Verbindungen;

von *E. Knoevenagel.*

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg.]

(Eingelaufen am 30. Oktober 1913.)

Zur *Acetylierung organischer Hydroxylverbindungen mit Essigsäureanhydrid* fanden bisher folgende Arbeitsweisen Anwendung:

1. Die Hydroxylverbindung wurde mit Essigsäureanhydrid zusammengebracht und im offenen oder geschlossenen Gefäße gegebenenfalls unter Zusatz von Basen mehr oder weniger erhitzt.

2. Die Hydroxylverbindung wurde nach Liebermann[1]) mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von viel entwässertem Natriumacetat erhitzt.

3. Franchimont, der die Wirkung des Natriumacetats nach 2. anfangs auf eine wasserentziehende Wirkung zurückführte, ersetzte das Natriumacetat durch Schwefelsäure[2]) und beobachtete alsbald, daß die Gegenwart einer geringen Menge Schwefelsäure schon genügt, um Acetylierung mit Essigsäureanhydrid bei der Cellulose zu bewirken.

4. Auch Chlorzink wirkt, wie Franchimont[3]) zuerst gefunden hat, ähnlich dem Natriumacetat und der Schwefelsäure bei der Acetylierung von Hydroxylverbindungen mit Essigsäureanhydrid.

Nach den aufgezählten Methoden sind zahllose Substanzen in Acetylverbindungen übergeführt worden.

[1]) Liebermann und Hörmann, Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 1619 (1878).

[2]) Franchimont, Compt. rend. **89**, 711 (1879).

[3]) Franchimont, Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 2059 (1879); Compt. rend. **92**, 1653 (1881). Vgl. auch Erwig u. König, Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1464 (1889).

Digitized by Google

Heute ist es allgemein bekannt, daß Natriumacetat und in noch weit höherem Maße Chlorzink und Schwefelsäure[1]) schon in geringen Mengen eine ganz wesentliche Erleichterung der Acetylierung herbeiführen, und daß ihr Zusatz oft sogar für den Erfolg der Acetylierung von ausschlaggebender Bedeutung ist. Man begegnet aber auch heute noch in der Literatur vielen Fällen, in denen ohne Bedacht auf die Vorteile katalytischer Prozesse Acetylierungen bei hohen Temperaturen ohne Kontaktsubstanzen vorgenommen werden.

Die zuerst sich aufdrängende Anschauung, daß die Wirkung der Zusätze beim Acetylierungsprozesse auf der wasserabspaltenden Kraft dieser Mittel beruhe, war nicht aufrecht zu erhalten, weil äußerst geringe Mengen Schwefelsäure und ebenso auch, wie weiter unten gezeigt werden wird, viele andere Stoffe, die sonst nicht zur Wasserentziehung dienen, diese Wirkung hervorrufen. Es handelt sich vielmehr um ausgesprochene katalytische Wirkungen — zumeist unaufgeklärter Natur.

Die Erscheinungen der Katalyse bei Acetylierungen sind viel verbreiteter, als bisher angenommen wurde: Nicht nur Natriumacetat, Schwefelsäure und Chlorzink sind befähigt, den Acetylierungsvorgang mit Essigsäureanhydrid zu beschleunigen, sondern allgemein sind dazu *starke Säuren* und die meisten *Metallsalze starker Säuren* zu verwenden. Es zeigen sich hier aber von Fall zu Fall bei den Katalysatoren sehr auffällige Abstufungen, so daß Gesetzmäßigkeiten vorerst nicht angegeben werden können; soviel dürfte aber sicher sein, daß keine einfache Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration vorhanden ist und kein einfacher Zusammenhang mit wasserabspaltender Wirkung besteht. Auch die acetylierende Wirkung der vielen Metallsalze der Schwefelsäure steht

[1]) Auch Säurechloride [E. Merck, D. R.-P. Nr. 103581 (1898)], sowie Salzsäure oder Phosphorsäure [L. Lederer, D. R.-P. Nr. 124408 (1899)] sind gelegentlich als Acetylierungskatalysatoren genannt worden.

Digitized by Google

zu der der Schwefelsäure selbst, in keiner einfachen Beziehung, vielleicht nach Maßgabe der aus den Salzen während der Acetylierungsprozesse sich abspaltenden Menge freier Schwefelsäure oder der aus ihr etwa entstehenden Acetylschwefelsäure oder Sulfoessigsäure. Ebensowenig ist eine Beziehung einfacher Art zwischen dem außerordentlich stark acetylierend wirkenden Eisenchlorid und der in der vorliegenden Untersuchung nicht behandelten, sonderbarerweise viel schwächeren Wirkung der Salzsäure ersichtlich. Die Zusammenhänge liegen offenbar sehr verwickelt.

Besonderes Interesse gewinnen Acetylierungsvorgänge mit Essigsäureanhydrid dadurch, daß sie nicht auf Hydroxylgruppen in organischen Verbindungen beschränkt sind, sondern daß auch die *Oxyde*, insbesondere die *Aldehyde*, ebenso gewisse *ungesättigte* und *ätherartige Verbindungen* wie der *Äther* selbst, *ungesättigte Ketone*, die *offenen und ringförmigen Anhydride mehrwertiger Alkohole*, unter ihnen auch *Polysaccharide*, *Dextrine*, *Stärke* und *Cellulosen*, durch mehr oder weniger leichte Aufspaltung der in ihnen enthaltenen oxydartigen Bindungen oder ungesättigten Kohlenstoffbindungen, je nach Wahl des Katalysators, unter Anlagerung von Essigsäureanhydrid zu reagieren vermögen. Solche „*Acetatbildungen*“ sind den Hydratbildungen an die Seite zu stellen. Diejenigen Acetatbildungen aber, die unter Abbau organischer Moleküle verlaufen, möchte ich nach Skraup, der eine solche Molekülspaltung durch Essigsäureanhydrid zuerst bei der Cellulose feststellte, allgemein mit „*Acetolyse*“ bezeichnen, und von einer *Acetolyse durch Essigsäureanhydrid* sprechen, ebenso wie man bei *Spaltungen durch Wasseranlagerung von hydrolytischen Prozessen* spricht.

Hydrolyse und Acetolyse sind zwar verwandte, aber *keineswegs identische Prozesse des Abbaues der Moleküle*, wie man aus den Veröffentlichungen von H. Ost[1]) und

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 993 (1906); **24**, 1304 (1911).

Digitized by Google

C. Schwalbe[1]) über die Acetylierung der Cellulose und Hydrocellulose ableiten könnte: Wie in späteren Mitteilungen bei Stärke und Cellulose gezeigt werden soll, schließt oft der eine Prozeß den anderen sogar bis zu einem gewissen Grade aus.

Die Acetylierung der Hydroxylverbindungen und die Acetatbildung bei den genannten anderen Verbindungen, sowie das Eintreten oder Ausbleiben eines acetolytischen Abbaues sind, außer von der Höhe der Temperatur und der Menge des Katalysators, von der Art des angewandten Katalysators in so hohem Grade abhängig, daß man es bei genauer Kenntnis dieser Verhältnisse in der Hand hat, je nach der Art der gewählten Versuchsbedingungen, gleichzeitig neben der Acetylierung etwa im Molekül vorhandener Hydroxylgruppen, auch oxydische Bindung unter Anlagerung von Essigsäureanhydrid und gegebenenfalls zugleich das Molekül unter Abbau zu sprengen oder jeweils unangegriffen zu lassen. Das typische Verhalten der Aldehydgruppen oder der oxydischen Gruppen in offenen oder ringförmigen, verschiedengliedrigen Verbindungen bei Anwendung geeignet ausgewählter, acetylierender Katalysatoren eröffnet auch die Aussicht, auf diesem Wege den Molekularaufbau gewisser komplizierter, organischer Verbindungen, insbesondere der Polysaccharide, der Dextrine, der Stärke und der Cellulose zu beleuchten. Man darf hoffen, durch den unter dem Einfluß verschiedenartiger Kontaktsubstanzen recht mannigfaltig verlaufenden Acetatisierungs- und Acetolysierungsprozeß die Konstitutionsanschauungen vornehmlich über das Cellulosemolekül auf exaktere Grundlage zu stellen, als das beim Studium der Hydrolyse dieses Stoffes bisher möglich gewesen ist. Diese Aussicht wurde die Veranlassung, daß ich die Untersuchung solcher Einwirkungen von Essigsäureanhydrid unter Aufsuchung einer größeren Anzahl verschiedenartiger Katalysatoren in breiterem Umfange aufnahm.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. **23**, 433 (1910); **24**, 12 u. 1256 (1911).

Digitized by Google

Ehe ich in einer späteren Abhandlung die Anwendung dieser Methoden auch auf die Kohlehydrate behandle, sollen zunächst die grundlegenden Erscheinungen bei einigen einfacheren Gruppen von Verbindungen mitgeteilt werden.

Über die Acetylierung von Aldehyden mit Essigsäureanhydrid.

Aldehyde können mit Essigsäureanhydrid vielfach ohne Gegenwart von Kontaktsubstanzen in Aldehyddiacetate übergeführt werden; doch bedarf es dazu höherer Temperaturen und längeren Erhitzens. Geuther[1]) erhielt Äthyliden-diacetat bei zwölfstündigem Erhitzen von Aldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 180° und ähnlich aus Benzaldehyd Benzyliden-diacetat bei 230°. Ebenso erhielten Guthrie und Kolbe[2]) Isoamylidenacetat aus Isovaleraldehyd und Essigsäureanhydrid bei achtstündigem Erhitzen auf 200°. Acrolein wird nach Hübner und Geuther[3]) durch Essigsäureanhydrid schon bei Wasserbadtemperatur acetyliert. In allen diesen Fällen waren die Ausbeuten indessen schlecht.

Besser lassen sich Aldehyde mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Katalysatoren acetylieren. Das hat viel später zuerst Thiele[4]) beim Terephthalaldehyd bei Anwesenheit kleiner Mengen konz. Schwefelsäure gezeigt. Er benutzte diese Methode auch, um die bei der Oxydation von o- und p-Nitrotoluol entstehenden Aldehyde durch gleichzeitige Überführung in die Acetate vor weiterer Oxydation zu schützen.[5]) Nach Descudé entsteht mit Chlorzink aus Trioxymethylen und Essigsäureanhydrid Methylen-diacetat.[6])

---

[1]) Diese Annalen **106**, 249 (1858).

[2]) Diese Annalen **109**, 296 (1859).

[3]) Diese Annalen **114**, 47 (1860).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 249 (1898); diese Annalen **311**, 341 (1900).

[5]) Diese Annalen **311**, 353 (1900); vgl. D. R.-P. Nr. 121788.

[6]) Bull. Soc. chim. [3] **27**, 867 (1902) und Ann. chim. phys. [7] **29**, 509 (1903).

Digitized by Google

Daß hier auch viele andere Katalysatoren, starke Säuren und Salze starker Säuren zur Acetylierung von Aldehyden dienen können, wurde von mir und Jakob Jung[1]) durch Versuche gezeigt, die von Peter Rümschin[2]) später in gewissen Fällen noch ergänzt wurden. Über diese Versuche soll hierunter kurz berichtet werden. Law[3]), der Benzaldehyd und Furfurol in Gegenwart von Chlorzink acetylierte, und Blanksma[4]), der die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Furfurol, Methylfurfurol und Oxymethylfurfurol in Gegenwart von Schwefelsäure studierte, sind Jungs ältere, auch auf andere Katalysatoren sich erstreckende Versuche anscheinend nicht bekannt geworden.

Durch eine Reihe von Versuchen ermittelte Jung, daß, ähnlich wie Schwefelsäure und Chlorzink, viele Salze der Schwefelsäure und der Salzsäure, sowie Phosphoroxychlorid und Sulfoessigsäure die Addition des Essigsäureanhydrids an Aldehyde zu Aldehyddiacetaten bewirken. Für die vergleichenden Versuchsreihen wurden folgende Katalysatoren ausgewählt[5]):

1. $FeCl_3$	5. H_2SO_4	9. $ZnSO_4, 7H_2O$
2. $ZnCl_2$	6. $HOOC.CH_2.SO_3H$[6])	10. $(NH_4)_2SO_4$
3. $SnCl_2, 2H_2O$	7. $FeSO_4. 7H_2O$	11 $CH_3NH_2)_2SO$
4. PCl_3	8. $CuSO_4, 5H_2O$.	

Die Wirkung dieser Katalysatoren wurde, ohne genauere messende Versuche anzustellen, vorläufig auf

[1]) Vgl. Jung, Zur Kenntnis katalytischer Wirkung bei der Acetylierung organischer Verbindungen, Dissert. Heidelberg, 1907.

[2]) Rümschin, Zur Kenntnis katalytischer Wirkungen bei der Acetylierung organischer Verbindungen, Dissert. Heidelberg, 1910.

[3]) Zentralbl. **1908** I, 1831; Chem.-Zeitung **1908**, 365.

[4]) Zentralbl. **1909** II, 1219; Chem. Weekblaad **6**, 717 (1909).

[5]) Diese und andere Katalysatoren sind von mir früher schon, soweit unbekannt, als Acetylierungskatalysatoren bei der Cellulose angewandt worden. Über diese Untersuchungen soll später berichtet werden.

[6]) Dargestellt nach Stillich, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1245 (1905).

Digitized by Google

folgende drei Weisen nach Möglichkeit zu beurteilen versucht:

1. durch die von den Katalysatoren hervorgerufenen, stets in besonderer Versuchsreihe ermittelten Temperatursteigerungen, von Zimmertemperatur ausgehend („Temperatursteigerung").

2. durch die Ausbeute an Aldehyddiacetaten („Ausbeute").

3. durch die Schmelzpunkte der rohen Aldehyddiacetate (Schmelzpunkt).

Um Wiederholungen zu vermeiden, soll vorab bemerkt werden, daß die Katalysatoren 10 und 11 bei Aldehyden in keinem einzigen der untersuchten Fälle sich wirksam erwiesen, obwohl diese Katalysatoren zur Acetylierung von Hydroxylverbindungen vielfach, wie später gezeigt werden soll, recht gut geeignet sind.

Die Katalysatoren 1—9 sind im folgenden in den Tabellen mit diesen Zahlen bezeichnet.

Benzylidendiacetat[1]) (nach Versuchen von Jung). 10 g völlig benzoesäurefreier Benzaldehyd (1 Mol.) und 10,6 g Essigsäureanhydrid (1 Mol. + 10 Proz.), in denen 0,1 g Kontaktsubstanz sich befand, wurden bei Zimmertemperatur zusammengegeben; durch Kühlung mit kaltem Wasser wurde verhindert, daß die Temperatur über 70° stieg. Nach 24stündigem Stehen wurde mit Wasser, Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen, wobei das Reaktionsgemisch meist erstarrte. Es wurde in Ätherlösung mit Glaubersalz getrocknet und im Vakuum destilliert. Siedep. 154° (20 mm), Schmelzp. 46°. Die Theorie läßt 19,6 g Diacetat erwarten. (Tabelle s. S. 118.)

Mit Kupfersulfat (8) und fast ebensogut mit Chlorzink (2) läßt sich so das Benzaldehyd-diacetat quantitativ bereiten, besonders wenn man noch einen etwas größeren Überschuß von Essigsäureanhydrid anwendet und voreilige Temperatursteigerung vermeidet.

[1]) Diese Annalen **102**, 368 (1857); **106**, 251 (1858); **146**, 323 (1868); **298**, 277 (1897); Chem.-Zeitung **1908**, 365.

Digitized by Google

Kontaktsubstanz	Temperatur-steigerung	Ausbeute roh
1	59°	16 g
2	42	18,5
3	55	13
4	59	15
5	60	16
6	57	15,8
7	unmerklich	16
8	langsam 25°	18,8
9	unmerklich	13

Auch mit $^1/_2$—1 prozentiger Schwefelsäure (5) oder Eisenchlorid (1) kann man ohne einen Überschuß von Essigsäureanhydrid das Benzyliden-diacetat quantitativ bereiten, wenn man die Reaktion in Kältemischung beginnt. Bei Zimmertemperatur erstarrt alsdann das Ganze nach einiger Zeit.

Versuche, das Benzyliden-diacetat in kernsubstituierte Acetylderivate umzulagern, blieben auch bei weiterem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und den Kontaktsubstanzen Eisenchlorid, Schwefelsäure, Sulfoessigsäure und Trichloressigsäure bei Temperaturen zwischen 20 und 160° erfolglos. Entweder wurde das Diacetat nicht weiter verändert oder aber völlig zerstört.

Selbstzersetzung des Benzaldehyd-diacetats (nach Versuchen von Rümschin). Benzaldehyd-diacetat ist selbst als reines im Vakuum destilliertes Produkt in gut verschlossenen Gefäßen wenig beständig; nach längerem Aufbewahren findet man regelmäßig etwa 20 Proz. des Produktes zersetzt, wie der folgende Versuch zeigt.

200 g des Diacetats hatten nach mehrmonatigem Stehen etwa 70 g flüssige Anteile gebildet. Diese wurden abgegossen und bis 150° unter Atmosphärendruck und der Rest im Vakuum bei 12 mm fraktioniert destilliert. Bei Atmosphärendruck gingen von 115—120° 12,3 g über, hauptsächlich *Essigsäure*, und von 125—150° 5,5 g, vorwiegend *Essigsäureanhydrid*. Bei 12 mm Druck destil-

Digitized by Google

lierten von 45—66° 7,5 g Benzaldehyd-diacetat, von 147 bis 180° 5 g und von 180—210° 5 g. Die beiden letzten, noch nicht näher untersuchten Fraktionen könnten möglicherweise im Kern substituierte Acetylderivate enthalten.

Eine gleich leichte Selbstzersetzlichkeit wie beim Benzyliden-diacetat wurde auch beim Anisaldehyd-diacetat beobachtet.

Furfuryliden-diacetat (nach Versuchen von Jung). 2,5 g Furfurol (1 Mol.) und 2,8 g Essigsäureanhydrid (1 Mol. + 5 Proz.), die 0,1 Kontaktsubstanz enthielten wurden je für sich auf 0° abgekühlt. Beim Zusammengießen wurde weiter gekühlt, so daß die Temperatur nicht über + 10° stieg und dann 24 Stunden stehen gelassen. Beim Schütteln mit Wasser erstarrt dann das Produkt. Es wurde gut gewaschen, im Schwefelsäureexsiccator auf Ton getrocknet und gewogen. Die theoretische Ausbeute beträgt 5,2 g. Bei den Versuchen zur Ermittlung der Temperaturerhöhung trat besonders starke Verkohlung ein.

Kontaktsubstanz	Temperatursteigerung	Ausbeute roh	Schmelzpunkt roh	In Äther		Schmelzpunkt d. Ätherlöslichen
				unlöslich (Kohle)	löslich	
1	47°	3,5 g	—	1 g	2,2 g	51°
2	42	3,5	—	0,8	2,4	50—51°
3	36	4,6	—	0,7	3,7	51—52°
4	40	3,2	etwa 47°	0,2	2,7	51°
5	60	2	—	1,7	0,2	50°
6	44	1,9	—	1,5	0,1	48—49°
7	unmerklich	2,9	etwa 48	—	1,7	49°
8	langsam 10°	3,6	„ 49	—	3,4	50°
9	unmerklich	2,4	„ 49	—	2,2	50°

Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin schmolz der Körper bei 54°. Blanksma[1]), der den Körper später mit Chlorzink erhielt, gibt den Schmelzpunkt zu 52° an.

[1]) Zentralbl. 1909 II, 1220.

Digitized by Google

Das Diacetat ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin.

0,0952 g gaben 0,1914 CO_2 und 0,0459 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{10}O_5$	Gef.
C	54,5	54,8
H	5,1	5,4

Cinnamyliden-diacetat (nach Versuchen von Jung). 2 g Zimtaldehyd (1 Mol.) und 1,8 g Essigsäureanhydrid (1 Mol. + 10 Proz.), die 0,1 g Kontaktsubstanz enthielten, wurden auf einmal bei Zimmertemperatur zusammengegeben. Nach 14—16stündigem Stehen wurde sorgfältig mit Wasser gewaschen. Das festwerdende Produkt wurde abgepreßt und auf Ton im Schwefelsäureexsiccator getrocknet und gewogen. Der Körper erwies sich als identisch mit der von Rebuffat[1]) beschriebenen Verbindung. Farblose Tafeln aus Alkohol, Schmelzp. 85°. Die Ausbeute im folgenden ist nicht ganz sicher, da der Körper sich manchmal beim Trocknen schon zersetzte. Die theoretische Ausbeute beträgt 3,5 g.

Kontakt-substanz	Temperatur-steigerung	Ausbeute roh	Schmelzpunkt roh
1	38°	sehr gering	—
2	unmerklich	1,4 g	78°
3	33°	2,5	75
4	38	1,2	70
5	43	0,9	75
6	35	0,8	75
7	5	0,9	79
8	9	2,5	78
9	unmerklich	—	—

Schlechte Ausbeuten erklären sich vielfach durch eine weitergehende Einwirkung auf Cinnamyliden-diacetat bei erhöhter Temperatur. So wurden in Eiswasser bei Unterbrechung des Versuches nach 15 Minuten mit Eisenchlorid (1) als Kontaktsubstanz 1,2 g Diacetat erhalten.

[1]) Gazz. chim. ital. 20, 158 (1890).

Digitized by Google

Ähnliches gilt, wenn Schwefelsäure (5) als Kontaktsubstanz verwandt wird.

Rümschin bestätigte die Resultate mit Eisenchlorid (1). Es wirkt bei Zimtaldehyd anscheinend zu heftig. Unter milderen Bedingungen, durch Verdünnung mit Essigsäure, erhielt Rümschin mit Eisenchlorid quantitative Ausbeute: In das Gemenge von 1,8 g Essigsäureanhydrid, 1 g Eisessig und 0,1 g Eisenchlorid ließ er 2 g Zimtaldehyd so langsam einfließen, daß eine Erwärmung um etwa 20° eintrat. Nach 10 Minuten oder noch schneller erstarrte alles zu einem Krystallbrei. Die Ausbeute betrug 3,5 g, Rohschmelzp. 82—83°.

Vanillin-triacetat (nach Versuchen von Jung und von Rümschin). 2 g Vanillin (1 Mol.) und 3 g Essigsäureanhydrid (2 Mol. + 10 Proz.), die 0,1 g Kontaktsubstanz enthielten, wurden auf einmal zusammengegeben. Das Vanillin löst sich, wenn Reaktion eintritt, rasch auf. Nach 24 Stunden erstarrt das Produkt beim Schütteln mit Wasser. Es entstand stets das Triacetat von Tiemann und Nagai[1]) vom Schmelzp. 90°. Die theoretische Ausbeute beträgt 4,7 g.

Kontaktsubstanz	Temperatursteigerung	Ausbeute roh	Schmelzpunkt roh
1	37°	3 g	89°
2	langsam 13°	3,8	87
3	langsam 18	4,1	87
4	26°	3,8	89
5	35	3,9	89
6	29	3,8	89
7	langsam 10°	2,5	87
8	langsam 17	3,4	85
9	unmerklich	—	kein fester Körper

Mit Zinksulfat (9) entsteht erst nach dreitägiger Einwirkung bei Zimmertemperatur und dann folgendem

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 1143 (1875).

Digitized by Google

längeren Schütteln mit Wasser ein festes Produkt vom Schmelzp. 86° in einer Ausbeute von 2 g.

Anisyliden-diacetat (nach Versuchen von Jung und von Rümschin). 1 g Anisaldehyd (1 Mol.) und 1,7 g Essigsäureanhydrid (1 Mol. + 10 Proz.), die 0,05 g Kontaktsubstanz enthielten, wurden auf einmal zusammengegeben und 14—16 Stunden stehen gelassen. Das nach dem Waschen mit Wasser feste Produkt wurde auf Ton im Schwefelsäureexsiccator getrocknet und gewogen. Die theoretische Ausbeute beträgt 3,5 g.

Kontaktsubstanz	Temperatursteigerung	Ausbeute roh	Schmelzpunkt roh
1	37°	2,4 g	—
2	26	1,7	58°
3	36	1,8	61
4	31	—	—
5	47	2,3	—
6	25	—	—
7	unmerklich	—	—
8	8°	2,0	57
9	unmerklich	—	—

Die Körper, die mit den Kontaktsubstanzen Eisenchlorid (1) und Schwefelsäure (5) erhalten wurden, waren braunrot oder graublau amorph, unlöslich in Alkalien und beständig dagegen; sie waren keine Diacetate des Anisaldehyds und wurden bisher nicht näher untersucht.

Bei Anwendung von Phosphoroxychlorid (4) erhielt Jung bei der Reaktionsdauer von nur einer Stunde, anstatt 14—16 Stunden wie oben, eine Rohausbeute von 1,3 g vom Schmelzp. 61°. Rümschin dagegen konnte auch nach längerer Einwirkung, 24 Stunden, wenn nur das Vermischen unter Kühlung vorgenommen wurde, bei einer Temperatursteigerung um 25°, 1,5 g vom Schmelzpunkt 58° erhalten.

Mit Zinnchlorür (3) erhielt Jung eine Rohausbeute von 3 g, wenn das Reaktionsgemisch schon nach 2 Stunden

Digitized by Google

in Wasser gegossen wurde. Ebenso erhielt Rümschin nach 70 Stunden Einwirkungszeit mit Eisenvitriol (7) 3,5 g (Schmelzp. 64°). Mit Sulfoessigsäure (6) gelang weder Jung noch Rümschin die Darstellung des Diacetats.

Das Anisyliden-diacetat ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Es krystallisiert aus Alkohol und schmilzt rein bei 67°. Beim längeren Aufbewahren wurde Zersetzung selbst reiner Produkte, wie beim Benzylidendiacetat beobachtet.

0,1019 g gaben 0,2244 CO_2 und 0,0558 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_5$	Gef.
C	60,5	60,3
H	5,9	6,1

Piperonyliden-diacetat (nach Versuchen von Jung). 2 g Piperonal (1 Mol.) und 3 g Essigsäureanhydrid (1 Mol. + 10 Proz.), die 0,1 g Kontaktsubstanz enthielten, wurden zusammengegeben. Es tritt vorübergehend Temperaturerniedrigung ein, die in den Fällen, in denen die Reaktion langsam verläuft, bis zu 15° beträgt und dem Lösungsvorgange des Piperonals in Essigsäureanhydrid zuzuschreiben ist. Die Temperatur steigt insgesamt wie in der Tabelle angegeben ist. Nach 15—16 Stunden Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch wie sonst verarbeitet. Die theoretische Ausbeute beträgt 3,4 g.

Kontaktsubstanz	Temperatursteigerung	Ausbeute roh	Schmelzpunkt roh
1	16°	3 g	70—73°
2	16	2,8	75°
3	19	3,2	74°
4	17	2,8	77°
5	16	2,7	teilweise verharzt und verkohlt
6	17	3	70°
7	unmerklich	3,3	78—79°
8	langsam 10°	3,2	79°
9	unmerklich	2,2	77°

Digitized by Google

Piperonylidendiacetat krystallisiert aus Alkohol und schmilzt dann bei 80°.

0,1612 g gaben 0,3357 CO_2 und 0,0745 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_6$	Gef.
C	57,1	56,8
H	4,8	5,1

Salicylaldehyd und Essigsäureanhydrid (nach Versuchen von Jung). Die Versuche ergaben auffallende Resultate, die zum Teil noch ein näheres Studium verdienen. Es entstand teils das *Triacetat* des *Salicylaldehyds* vom Schmelzp. 103° [nach Perkin Schmelzp. 100—101°[1])], teils *Disalicylaldehyd*[2]) vom Schmelzp. 129°, teils beide nebeneinander; ein Gemischschmelzpunkt etwa gleicher Teile wurde zu 88—92° bestimmt.

2 g Salicylaldehyd (1 Mol.) und 3,5 g Essigsäureanhydrid (1 Mol. + 10 Proz.), die 0,1 g Kontaktsubstanz enthielten, wurden ohne zu kühlen zusammengegeben. Nach etwa 48 stündigem Stehen wurde die Reaktionsmasse wie sonst verarbeitet. In der Tabelle sind in der Reihe 5 die nach oftmaligem Umkrystallisieren erhaltenen Schmelzpunkte angegeben. In Fällen, in denen der

[1]) Diese Annalen **148**, 205 (1868). Perkin beschreibt [diese Annalen **146**, 371 (1868)] außer dem Triacetat ($C_{13}H_{14}O_6$) auch noch ein Diacetat ($C_{11}H_{12}O_5$) vom Schmelzp. 103—104°. Es kann aber kaum bezweifelt werden, daß in beiden Körpern das gleiche Triacetat vorliegt, da die Schmelzpunkte völlig übereinstimmen und beide Körper in verdünnten kalten Alkalien unlöslich sind. Perkin will das Diacetat durch Erhitzen eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und Salicylaldehyd erhalten haben. Zur Reinigung schüttelt er mit verdünnter Kalilauge. Das Ungelöste spricht er als Diacetat an. Eine Verbrennung bestätigte ihm dies. Es ist aber unwahrscheinlich, daß ein Oxybenzyliden-diacetat in Kalilauge unlöslich ist. Perkin hat anscheinend übersehen, daß die Elementaranalyse hier nichts entscheiden kann, weil die prozentische Zusammensetzung beider Körper nur wenig verschieden ist. ($C_{13}H_{14}O_6$ mit C 58,6 und H 5,2 Proz. und $C_{11}H_{12}O_5$ mit C 58,9 und H 5,3 Proz.)

[2]) Diese Annalen **53**, 77 (1845); **78**, 228 (1851); **145**, 299 (1868); Supl. 8, 42 (1872); **244**, 46 (1888); Compt. rend. **124**, 369 (1897)

Digitized by Google

Schmelzpunkt des Rohproduktes dem der reinen Substanz sehr nahe kommt, kann man annehmen, daß nur Spuren des anderen Produktes (Disalicylaldehyd oder Triacetat) vorhanden waren. Die theoretische Ausbeute beträgt 4,4 g für das Salicylidentriacetat und 2 g für den Disalicylaldehyd.

Kontakt-substanz	Temperatur-steigerung	Roh-ausbeute	Rohschmelz-punkt	Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren
1	40°	4,0 g	etwa 95°	102—103°
2	35	3,8	101	103—104
3	39	3,4	„ 84	126
4	50	2,5	125	127—128
5	60	4,0	„ 95	102—103
6	50	3,7	„ 85	102—104
7	unmerklich	2,5	„ 80	99—100
8	„	3,2	„ 120	102—103
9	„	2,0	„ 124	126

Auch in den Fällen, in denen das Triacetat entsteht, ist der Disalicylaldehyd häufig primäres Reaktionsprodukt, das weiterhin erst in das Triacetat übergeführt wird. Dafür sprechen folgende Versuche:

2 g Disalicylaldehyd (Schmelzp. 129°) wurden zu 3,6 g Essigsäureanhydrid gegeben, die 0,1 g Schwefelsäure (5) und in einem zweiten Falle 1 g Chlorzink (2) enthielten. Die Temperaturerhöhung betrug in beiden Fällen 30 bis 40°. Nach ungefähr 24 Stunden wurde das Reaktionsgemisch wie sonst verarbeitet. Es wurden 4,2—4,4 g eines Rohproduktes erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 102—103°, dem Schmelzpunkte des Salicylidentriacetats, schmolz.

Um den Disalicylaldehyd als Zwischenprodukt bei der Entstehung des Triacetats nachzuweisen, wurde der in der Tabelle aufgeführte Versuch mit Chlorzink (2) wiederholt, nur wurde die Reaktion schon nach einer Stunde durch Schütteln mit Wasser unterbrochen. Es ergaben sich hierbei 2 g eines Rohproduktes, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 124° schmolz.

Digitized by Google

Umgekehrt gelang es nicht, aus dem Triacetat des Salicylaldehyds den Disalicylaldehyd zu erhalten; versucht wurde diese Überführung mit Zinnchlorür (3), Phosphoroxychlorid (4) und Zinksulfat (9).

Merkwürdigerweise entsteht durch *Sulfoessigsäure* (6) bei Anwendung größerer Mengen von etwa 50 Proz. (anstatt nach der Tabelle in Mengen von etwa 2 Proz.) nicht das Triacetat, sondern der Disalicylaldehyd:

10 g Essigsäureanhydrid und 5 g konz. Schwefelsäure wurden auf dem Wasserbade erhitzt, bis mit Chlorbarium kein Niederschlag mehr entstand. Die so gebildete (Essigsäureanhydrid enthaltende) Sulfoessigsäure wurde bei Zimmertemperatur mit 6,2 g Salicylaldehyd versetzt. Die Temperatur stieg um 25—30°. Es wurden 5,5 g Disalicylaldehyd erhalten.

Mit annähernd gleichgroßen Mengen *Acetylschwefelsäure* an Stelle von Sulfoessigsäure wie beim vorigen Versuche bildet sich dagegen nach wie vor [vgl. in der Tabelle Schwefelsäure (5)] das Triacetat des Salicylaldehyds[1]):

3,5 g Essigsäureanhydrid wurden unterhalb 30° mit 2 g konz. Schwefelsäure vermischt und alsdann, ebenfalls unter 30°, 2 g Salicylaldehyd tropfenweise hinzugegeben. Schon während des Eintragens des Aldehyds begannen sich Krystalle abzuscheiden; die Masse wurde allmählich fest. Es wurden 2,9 g Salicylaldehydtriacetat erhalten, das nach dem Umkrystallisieren bei 101—102° schmolz.

Protocatechualdehyd-tetracetat. 2 g Protocatechualdehyd wurden in 4,4 g Essigsäureanhydrid, die 0,1 g Eisen-

[1]) Diese Ergebnisse beim Salicylaldehyd zeigen ganz besonders gut den unberechenbaren Einfluß des Katalysators auf den Verlauf der Reaktion. Sehr interessant ist auch die Polymerisation des Salicylaldehyds je nach Art und Menge des Katalysators, eine Erscheinung, die sich unter genau begrenzten Bedingungen vielleicht auch bei nde ren Aldehyden wird verwirklichen lassen. Bei Besprechung der Acetylierung der Cellulose werde ich später auf vermutlich ähnliche Erscheinungen zurückkommen.

Digitized by Google

chlorid enthielten, eingetragen. Der Aldehyd geht zunächst in Lösung und nach kurzer Zeit erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Die Krystalle schmelzen roh bei 121°. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Schmelzpunkt bei 131°.

Mit Kupfervitirol konnte das Acetat nicht erhalten werden. Eine größere Zahl vergleichender Versuche ist hier indessen nicht angestellt.

Diacetate von Aldehyden der Fettreihe.

Vom polymeren Formaldehyd ausgehend ist mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Chlorzink das Methylendiacetat bereits von Descudé[1]) erhalten worden.

Methylen-diacetat läßt sich in guter Ausbeute auch mit Schwefelsäure bereiten:

5 g Paraformaldehyd wurden mit 20 g Essigsäureanhydrid (anstatt 17 g) und 10 Tropfen konz. Schwefelsäure $^1/_4$ Stunde unter Rückfluß gekocht. Das Produkt wurde mit kalter verdünnter Sodalösung behandelt, ausgeäthert und destilliert. Siedep. 168—172°. Ausbeute 15 g (anstatt 22 g).

Äthyliden-diacetat, das schon von Geuther[2]) durch Erhitzen von Acetaldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 180° erhalten wurde, entsteht in Gegenwart von Eisenchlorid bereits bei niedrigen Temperaturen:

10 g Acetaldehyd wurden mit 30 g Essigsäureanhydrid, die 0,2 g Eisenchlorid enthielten, in Kältemischung langsam zusammengebracht. Die Reaktion wird durch allmähliches Steigern auf Zimmertemperatur zu Ende geführt. Das Reaktionsprodukt wurde mit eiskalter verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen. Siedep. (11 mm) 63—64°. Ausbeute 27 g.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **27**, 867 (1902) und Ann. chim. phys. [7] **29**, 509 (1903).

[2]) Diese Annalen **106**, 249 (1858).

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Ketone.

Ketone verhalten sich im allgemeinen anders gegen Essigsäureanhydrid als Aldehyde. Sie addieren kein Essigsäureanhydrid unter Bildung von Diacetaten; auch nicht in Gegenwart der bei Aldehyden wirksamen Kontaktsubstanzen: Benzophenon oder Aceton gaben mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Eisenchlorid, Schwefelsäure, Chlorzink, Zinnchlorür, Phosphoroxychlorid oder Ferrosulfat keine Anlagerung des Essigsäureanhydrids. Eine Ausnahme bildet das *Chinon*, dessen anderes Verhalten aber als ungesättigtes Keton nicht auffallend ist.

Essigsäureanhydrid und Chinon. Hesse[1]) konnte bei mehrstündigem Erhitzen des Chinons mit Essigsäureanhydrid auf 160—170° keine Acetate erhalten. Saramo[2]), ebenso Buschka[3]) gelang es mit Natriumacetat Hydrochinondiacetat unter starker Verharzung bei Wasserbadtemperatur zu bereiten.

Thiele[4]) hat gezeigt, daß *Oxy-hydrochinon-triacetat* entsteht, wenn Chinon mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure als Katalysator mäßig erwärmt wird. Interessant ist für die Beurteilung der Eigenart von Kontaktwirkungen überhaupt, daß Schwefelsäure in diesem Prozeß nicht durch Chlorzink oder Natriumacetat und auch nicht durch Sulfinsäure ersetzt werden kann, sehr gut aber durch Eisenchlorid:

10 g Chinon werden in 30 g Essigsäureanhydrid, die 0,3 g Eisenchlorid enthalten, eingetragen. Die dabei eintretende Erwärmung wird zunächst durch Kühlung gemäßigt, zum Schluß erwärmt man noch einige Zeit gelinde auf dem Wasserbade. Beim Eingießen in Wasser fällt Oxy-hydrochinon-triacetat als Öl aus, das sehr bald

[1]) Diese Annalen **106**, 252 (1858); **200**, 240 (1879).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 680 (1879); diese Annalen **209**, 127 (1881).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 1327 (1881).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1247 (1898); daselbst auch ältere Liter.

Digitized by Google

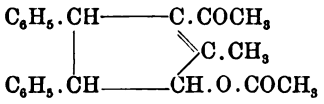
erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schmilzt es bei 96°. Ausbeute fast quantitativ.

Essigsäureanhydrid und Benzal-aceton.

(Nach Versuchen von Jung und Rümschin.)

Um zu sehen, ob auch andere ungesättigte Ketone, die, wie das Chinon, benachbart zum Carbonyl eine Kohlenstoffdoppelbindung enthalten, mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Eisenchlorid zu reagieren vermögen, wurde Benzalaceton mit Essigsäureanhydrid und Eisenchlorid zusammengebracht. Die Reaktion verlief anders als beim Chinon: unter Vereinigung zweier Benzalaceton-moleküle entstand ein Pentenolderivat: das

Methyl-1-acetyl-2-diphenyl-3,4-penten-1-ol-5-acetat,



Bringt man zu 65 g Essigsäureanhydrid, worin 1,5 g sublimiertes Eisenchlorid (geringere Mengen verschlechtern die Ausbeute) gelöst wurden, 40 g Benzalaceton[1]), so steigt die Temperatur der Lösung von 20 auf 50°. Nach drei- bis viertägigem Stehen bei Zimmertemperatur (längeres Stehen verbessert die Ausbeute nicht; Erhöhung der Temperatur verschlechtert sie) werden die ausgeschiedenen Krystalle abgesaugt, mit wenig kaltem Alkohol ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 22 g.

[1]) Die Darstellung des Benzalacetons geschieht zweckmäßig ähnlich den älteren Angaben von Claisen und Ponder, diese Annalen **223**, 139 (1884); vgl. dazu Vorländer, ebenda **294**, 275 (1897): 100 g Benzaldehyd, 150 g Aceton und 50 ccm 10 prozentige Natronlauge wurden mit Wasser auf etwa 1 Liter verdünnt und im gut verschlossenen Gefäß 8 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Nach dem Neutralisieren mit Essigsäure, Ausäthern und Fraktionieren im Vakuum werden etwa 105 g Benzalaceton Siedep.$_{13}$ 133—134°, Schmelzp. 41—42° (75 Proz. der Theorie) neben kleinen Mengen Dibenzalaceton erhalten.

Digitized by Google

Der reine Körper ist weiß und schmilzt bei 118°. Er ist in der Kälte schwer löslich in Petroläther, Ligroin und Alkohol.

0,1197 g gaben 0,3451 CO_2 und 0,0730 H_2O.
0,1326 g „ 0,3837 CO_2 „ 0,0772 H_2O.
0,1280 g „ 0,3707 CO_2 „ 0,0768 H_2O.
0,1242 g „ 0,3591 CO_2 „ 0,0727 H_2O.
0,1412 g „ 0,4092 CO_2 „ 0,0852 H_2O.
0,3627 g „ in 19,19 Benzol 0,334° Gefrierpunktserniedrigung.
1,1050 g „ „ 19,19 „ 0,956° „ .
1,4874 g „ „ 19,19 „ 1,277° „ .

	Ber. für $C_{22}H_{22}O_3$	Gef.				
C	79,0	78,6	78,9	79,0	78,9	79,0
H	6,6	6,8	6,5	6,7	6,6	6,7
Molgew.	334		283	301	303	

Wurde das Eisenchlorid durch Schwefelsäure oder Zinnchlorür ersetzt, so entstand der Körper nur in Spuren. Ferrosulfat, Chlorzink und Phosphoroxychlorid wirkten überhaupt nicht.

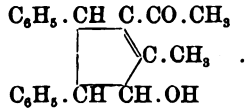
Die Bildung des Körpers erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung[1]):

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5.CH{=}CH.CO.CH_3 \\ C_6H_5.CH{=}CH.CO.CH_3 \end{matrix}\right\} + H{-}O.COCH_3 = H_2O +$$

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH{-}{-}C.CO.CH_3 \\ \quad\quad\quad\

Analysendaten, ferner aus seinem Verhalten bei der Verseifung, der Oxim- und Hydrazonbildung, sowie aus der Bildung von Bromiden.

Methyl-1-acetyl-2-diphenyl-3,4-penten-1-ol-5 (nach Rümschin),



2 g des Acetats vom Schmelzp. 118° wurden mit 2 g Soda in 10 ccm Wasser und 20 g Alkohol 4 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen scheidet sich das Methyl-acetyl-diphenyl-pentenol zunächst ölig ab, erstarrt aber nach kurzer Zeit zu einer Krystallmasse. Beim Umkrystallisieren aus 80 prozentigem Alkohol bleibt der Schmelzpunkt unverändert bei 95°. Der Körper löst sich in Alkohol leichter als sein Acetat. Die bei der Verseifung des Acetats abgespaltene Essigsäure wurde in Form ihres Äthylesters bei späteren größeren Versuchen durch den charakteristischen Geruch des Essigesters nachgewiesen

Die Verseifung des Acetats läßt sich auch durchführen mit 50 prozentigem wäßrigen Alkohol, der etwa 20 Proz. Schwefelsäure enthält.

0,1977 g gaben 0,4442 CO_2 und 0,0883 H_2O.
0,1570 g „ 0,4728 CO_2 „ 0,1004 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{20}O_2$	Gef.	
C	82,2	82,02	82,13
H	6,8	6,67	7,15

Oxim des Methyl-1-acetyl-2-diphenyl-3,4-penten-1-ols-5 (nach Rümschin). Die aus dem Pentenol und aus seinem Acetat gewonnenen Oxime erwiesen sich identisch. Das Oxim wurde durch vierstündiges Erhitzen des Pentenols oder seines Acetats mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Zusatz von Kalilauge oder von etwas konz. Salzsäure als Kondensationsmittel erhalten. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt es als weißes Pulver aus. Es ist in allen gebräuchlichen

Digitized by Google

organischen Lösungsmitteln leicht löslich und konnte nicht krystallisiert werden. Es schmilzt unter Gasentwicklung bei 103°. Für die beiden ersten Analysen diente das Oxim aus dem Pentenol, für die letzte ein Oxim, das aus dem Acetat dargestellt war.

0,2336 g gaben 8,9 ccm Stickgas bei 16° und 748 mm Druck.
0,2145 g „ 8,4 ccm „ „ 14° „ 755 mm „ .
0,2034 g „ 7,6 ccm „ „ 13° „ 759 mm „ .

	Ber. für $C_{20}H_{21}O_2N$	Gef.		
N	4,6	4,34	4,55	4,4

Phenylhydrazon des Methyl-1-acetyl-2-diphenyl-3,4-penten-1-ols-5 (nach Rümschin). Das Phenylhydrazon wurde sowohl aus dem Pentenol als auch aus einem Acetat durch zweistündiges Erhitzen mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhalten. Es ist wie das Oxim leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und nicht krystallisierbar. Es wurde durch Lösen in Alkohol und fraktioniertes Fällen mit Wasser gereinigt. Es schmilzt bei 94° unter Gasentwicklung.

0,1972 g gaben 13 ccm Stickgas bei 20° und 739 mm Druck.
0,2026 g „ 12,8 ccm „ „ 13° „ 734 mm „ .

	Ber. für $C_{26}H_{26}ON_2$	Gef.	
N	7,34	7,29	7,17

Tribromderivat des Methyl-1-acetyl-2-diphenyl-3,4-penten-1-ols-5 (nach Rümschin). Es entsteht aus dem Pentenol bei Zugabe von Brom in Schwefelkohlenstofflösung unter Bromwasserstoffentwicklung. Es ist in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisiert aus heißem Alkohol mit dem Schmelzp. 183° unter Dunkelwerden und Gasentwicklung. Der Körper bildet sich nach der Gleichung:

$$C_{20}H_{20}O_2 + 2\,Br_2 = C_{20}H_{19}O_2Br_3 + HBr.$$

0,2056 g gaben 0,2173 AgBr.
0,1759 g „ 0,1869 AgBr.

	Ber. für $C_{20}H_{19}O_2Br_3$	Gef.	
Br	45,18	44,98	45,22

Tribromderivat des Acetats des Methyl-1-acetyl-2-diphenyl-3,4-penten-1-ols-5 (nach Rümschin). Es entsteht

Digitized by Google

aus dem Acetat des Pentenols wie das entsprechende Tribromderivat aus dem Pentenol. Beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs bei Zimmertemperatur hinterbleibt ein Öl, das beim Verrühren mit Benzol krystallinisch erstarrt. Nach dem Abpressen und Auswaschen mit kaltem Benzol läßt es sich aus heißem Benzol umkrystallisieren. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmilzt es konstant bei 194° unter Dunkelwerden und Gasentwicklung. Es bildet sich nach der Gleichung:

$$C_{22}H_{22}O_3 + 2Br_2 = C_{22}H_{21}O_3Br_3 + HBr.$$

0,2213 g gaben 0,2168 AgBr.
0,2203 g „ 0,2160 AgBr.

	Ber. für $C_{22}H_{21}O_3Br_3$	Gef.	
Br	41,86	41,69	41,72

Über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ätherartige Oxyde und Ringoxyde.

Schon die in den vorangehenden Abschnitten behandelten Aldehyde und Ketone können als zweigliedrige Ringoxyde betrachtet werden. Zur Beleuchtung der Konstitution der Kohlenhydrate, insbesondere derjenigen der Cellulose und der Stärke durch Acetatbildung und acetolytischen Abbau war es von Interesse, auch das Verhalten von drei- und mehrgliedrige Kohlenstoff-Sauerstoffringe enthaltenden Verbindungen, sowie das Verhalten der Äther gegen Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Acetylierungsbeschleunigern kennen zu lernen. Die Untersuchung ist freilich bisher nur auf wenig Fälle ausgedehnt worden, wobei sich aber immerhin bemerkenswerte Beobachtungen ergaben, die später, bei weiterer Ansammlung des Materials, zur Behandlung von Konstitutionsfragen der Kohlenhydrate, in erster Linie von Cellulose und Stärke dienlich zu werden versprechen.

Diäthyläther und Essigsäureanhydrid (nach Versuchen von Rümschin).

Digitized by Google

Diäthyläther wird von Essigsäureanhydrid bei 100° in Gegenwart von Eisenchlorid, wenn auch nicht leicht, so doch deutlich acetolytisch gespalten. Schwefelsäure dagegen bringt unter gleichen Bedingungen diese Reaktion nur in geringem Maße zustande, und Katalysatoren wie Kaliumbisulfat, saures Pyridinsulfat und auch Ammoniumpersulfat rufen überhaupt keine Einwirkung hervor.

Reiner über Natrium getrockneter Diäthyläther (7,4 g) wurde mit reinem Essigsäureanhydrid (11,5 g), dem sublimiertes Eisenchlorid (0,5 g) zugesetzt war, 8 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Beim Öffnen des erkalteten Rohres zeigte sich nur schwacher Druck. Durch Fraktionieren und Waschen der Fraktion von 50—100° mit gesättigter Pottaschelösung wurden etwa 2 g *Essigester* erhalten. Verdoppelung der Erhitzungszeit brachte keine wesentliche Verbesserung der Ausbeute an Essigester zustande, während Erhöhung der Temperatur auf 160° Nebenreaktionen stark begünstigte, die sich durch vermehrten Druck im erkalteten Rohre bemerkbar machten.

Der Versuch wurde mit 10 Tropfen konz. Schwefelsäure an Stelle des Eisenchlorids wiederholt. Hierbei wurde keine von der gesättigten Pottaschelösung abhebbare Flüssigkeit erhalten; nur durch den Geruch konnte die Anwesenheit von etwas Essigester konstatiert werden. Analoge Versuche mit 1 g Kaliumbisulfat, oder 1,5 g saurem Pyridinsulfat, oder 1 g Ammoniumpersulfat ließen selbst den Geruch nach Essigester nicht mehr erkennen.

Epichlorhydrin und Essigsäureanhydrid (nach Versuchen von Rümschin): *Glycerindiaceto-α-chlorhydrin*, $CH_2Cl.CH(O.CO.CH_3).CH_2(O.CO.CH_3)$.

Das Diacetochlorhydrin wurde schon im Jahre 1866 von Trouchot[1]) durch 24 stündiges Erhitzen

[1]) Compt. rend. **61**, 1170 (1866); diese Annalen **138**, 299 (1866).

Digitized by Google

von Epichlorhydrin mit Essigsäureanhydrid auf 180° im geschlossenen Rohr erhalten. Trouchot gibt den Siedepunkt zu 245° bei 740 mm Druck an. 1883 hat Franchimont[1]) die Existenz dieses Körpers angezweifelt und ihn für ein Gemenge von Monacetochlorhydrin und Triacetin erklärt. Franchimont wurde in diesem Zweifel an der Existenz des Körpers bestärkt durch eine Arbeit von Rombourgh[2]), der durch Einwirkung von Epichlorhydrin auf Benzoesäureanhydrid nur Tribenzoylhydrin erhalten hatte. Nach den vorliegenden Ergebnissen ist es indessen wahrscheinlich, daß das Diacetochlorhydrin bereits von Trouchot erhalten wurde, und daß auch Franchimont es in der Fraktion von 240—250° in Händen hatte, es aber durch das längere Erhitzen auf höhere Temperatur (dreizehnmalige Destillation unter Atmosphärendruck) zu Monacetodichlorhydrin und Triacetin umsetzte.

Epichlorhydrin und Essigsäureanhydrid lassen sich in Gegenwart von Eisenchlorid als Kontaktsubstanz schon bei Zimmertemperatur fast quantitativ miteinander zur Vereinigung bringen. Schwefelsäure an Stelle von Eisenchlorid wirkt bei Zimmertemperatur nicht, bei Wasserbadtemperatur schlecht. Kupfersulfat brachte weder in der Kälte noch bei Wasserbadtemperatur eine Wirkung hervor. Unterschiede in der Wirkung der Kontaktsubstanzen treten hier wiederum in besonders auffälliger Weise hervor.

Zur *Darstellung des Glycerin-diacetochlorhydrins* wurden 18 g Epichlorhydrin (0,2 Mol.) in 25 g Essigsäureanhydrid (0,25 Mol.), die 0,5 g sublimiertes Eisenchlorid enthielten, langsam unter Kühlung mit Wasser, damit das Gemisch nicht ins Sieden gerät, eingetragen. Nach 24 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde eine dem Eisen-

[1]) Rec. trav. chim. 1, 43, (1883); Ber. d. d. chem. Ges. Ref. 16, 394 (1883).

[2]) Rec. trav. chim. 1, 46 (1883); Ber. d. d. chem. Ges. Ref. 16, 394 (1883).

Digitized by Google

chlorid äquivalente Menge entwässertes Natriumacetat hinzugegeben, um die Eisenchloridwirkung zu beseitigen. Darauf wurden Essigsäure und überschüssiges Essigsäureanhydrid im Vakuum bei 12 mm Druck bis 40° abdestilliert. Der Rückstand wurde unter Zusatz von Äther mit Sodalösung und dann mit Wasser gewaschen, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und im Vakuum fraktioniert. Bei 11 mm Druck gingen von 114—125° etwa 90 Proz. über.

Das reine Glycerindiacetochlorhydrin siedet bei 11 mm Druck von 116—118°.

0,2106 g gaben 0,1570 AgCl.
0,1567 g „ 0,1159 AgCl.

	Ber. für $C_7H_{11}Cl$	Gef.	
Cl	18,22	18,43	18,29

Wird der gleiche Versuch unter Zusatz von 10 Tropfen konz. Schwefelsäure (anstatt von 0,5 g Eisenchlorid) ausgeführt, so steigt die Temperatur um etwa 30°. Nach 24 stündigem Stehen wurde das Gemisch nach Zugabe von Natriumacetat im Vakuum destilliert. Alles ging bis 50° bei 16 mm Druck über. Eine Reaktion war also nicht eingetreten. Ein weiterer Versuch mit denselben Mengen gab bei vierstündigem Erhitzen auf dem Wasserdabe nur 4 g vom Siedep. 90—120° bei 11 mm Druck.

Wurde im gleichen Versuch 1 g Kupfersulfat (anstatt 0,5 g Eisenchlorid) angewandt, so trat weder bei Zimmertemperatur noch im Wasserbade eine Reaktion ein.

Epichlorhydrin und Essigsäure (nach Versuchen von Rümschin).

Die Anlagerung von Essigsäure steht zu derjenigen von Essigsäureanhydrid in gewisser Beziehung, wie schon weiter oben beim Benzalaceton hervortrat. Obwohl dort sich bildende Essigsäure angelagert wird, konnte das angewandte Essigsäureanhydrid nicht durch Essigsäure ersetzt werden. Beim Epichlorhydrin findet im Gegensatz dazu mit den gleichen Katalysatoren die

Digitized by Google

Anlagerung von Essigsäure ebensogut statt, wie die von Essigsäureanhydrid. Dies zeigt, wie wenig bei solchen katalytischen Wirkungen Analogieschlüsse gelten.

Essigsäureanlagerung ist bei Körpern mit Doppelbindungen schon mehrfach beobachtet worden:

Epichlorhydrin selbst ist mit Essigsäure zuerst von Reboul[1]) und später von Bigot[2]) durch 24stündiges Erhitzen auf 180° zu Glycerin-α-aceto-γ-chlorhydrin zusammengelagert worden.

Béhal und Desgrez[3]) haben bei 20stündigem Erhitzen von Essigsäure mit Methyl-n-hexyläthylen oder Heptylen auf 300° Caprylenacetat oder Heptylenacetat erhalten.

Viel leichter geht die Essigsäureanlagerung an Körper mit Doppelbindungen in Gegenwart von Schwefelsäure vor sich, wie zuerst Bertram und Walbaum[4]) gezeigt haben, als sie Pinen und Camphen mit Essigsäure durch geringe Mengen Schwefelsäure zu Terpineol- und Isoborneolacetat bei etwa 50° in wenigen Stunden zusammenlagerten.

Glycerin-α-aceto-γ-chlorhydrin. Auch bei Epichlorhydrin wird Essigsäure unter dem Einfluß von Eisenchlorid außerordentlich leicht schon bei niedrigen Temperaturen angelagert, während Schwefelsäure diese Wirkung nicht hervorruft.

Zur Darstellung des Monaceto-monochlor-hydrins wurden 9,2 g Epichlorhydrin (0,1 Mol.) in 7,2 g Eisessig (0,1 Mol. + 20 Proz.), die 0,5 g sublimiertes Eisenchlorid enthielten, unter Kühlung mit Wasser allmählich eingetragen. Nachdem das Gemisch 24 Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde eine dem Eisenchlorid äquivalente Menge entwässertes Natriumacetat hinzugefügt und die überschüssige Essigsäure auf dem Wasser-

[1]) Ann. chim. [3] **60**, 5 (1860).
[2]) Ann. chim. [6] **22**, 491 (1891).
[3]) Compt. rend. **114**, 1074 (1892).
[4]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **49**, 1 (1894); D. R.-P. Nr. 67225.

Digitized by Google

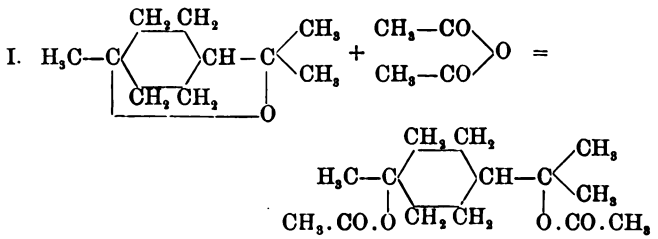
bade im Vakuum übergetrieben (etwa 1 g). Der Rückstand wurde unter Zusatz von Äther mit Sodalösung gewaschen, mit entwässertem Natriumacetat getrocknet und im Vakuum mit einem 10 cm langen Glasperlenaufsatze fraktioniert. Etwa 90 Proz. gingen konstant von 120—121° unter 14 mm Druck über.

0,1956 g gaben 0,1835 AgCl.
0,1673 g „ 0,1567 AgCl.

	Ber. für $C_5H_9O_3Cl$	Gef.	
Cl	23,26	23,19	23,16

Cineol und Essigsäureanhydrid (nach Versuchen von Jakob Transier[1]).

Auch Cineol, das einen sechsgliedrigen Ring, aus fünf Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom bestehend, enthält, kann unter Anlagerung von Essigsäureanhydrid aufgespalten werden, wenn man die Reaktion in Gegenwart geeigneter Katalysatoren vornimmt. Es bildet sich dabei je nach den angewandten Katalysatoren und den Temperaturen und Zeiten der Einwirkung in verschiedenen Ausbeuten stets *Terpin-diacetat* (I) und in



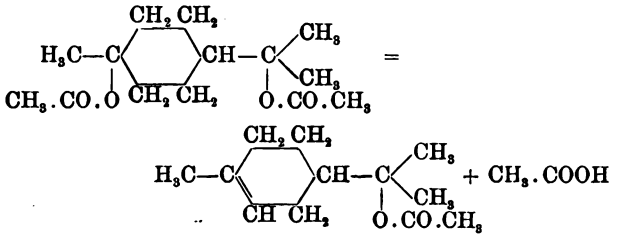
wechselnden Mengen daneben *Terpineol-acetat*, daß seine Entstehung wahrscheinlich einer nachträglichen Abspaltung von Essigsäure (II) und weniger einer direkten Anlagerung von Essigsäure an Cineol mit nachfolgender Wasserabspaltung seine Entstehung verdanken dürfte. Dies läßt sich daraus schließen, daß ein Zusatz von Essigsäure zur Reaktionsmasse die Ausbeute an Terpineol-acetat verschlechtert und mit Essigsäure allein

[1]) Dissertation, Heidelberg 1907.

Digitized by Google

ohne Essigsäureanhydrid-Zusatz die Reaktion ganz anders verläuft, indem dann ein Diterpen, das *Dicinen*, aus dem Cineol erhalten wird.

II.



Aus diesen Versuchen, die schon im Jahre 1907 ausgeführt wurden und nach heute vorliegenden Erfahrungen noch ergänzt werden könnten, geht hervor, daß die einzelnen Acetylierungskatalysatoren auch bei der Aufspaltung von Sauerstoffkohlenstoffringen außerordentlich verschieden zu wirken vermögen. Man sieht, daß eine größere Anzahl Katalysatoren (Eisenchlorid, Schwefelsäure, Ammoniumsulfat, Benzolsulfinsäure, Chlorzink) befähigt ist, die Aufspaltung höhergliedriger Ringe (sechsgliedriger Ring beim Cineol) mit verschiedener Reaktionsgeschwindigkeit und mit wechselnder Vollständigkeit herbeizuführen. Man sieht ferner, daß solche Ringsysteme mit geringerer Gliederzahl (z. B. mit dreigliedrigem Ring beim Epichlorhydrin) auffallenderweise nur durch sehr wenig Katalysatoren (am besten durch Eisenchlorid, allenfalls noch durch Schwefelsäure, aber nicht mehr durch andere Acetylierungskatalysatoren), und wenn überhaupt, dann oft bei Zimmertemperatur recht leicht und glatt aufgespalten wurden, während Körper mit ätherartigen Bindungen (wenigstens beim Diäthyläther selbst) nur durch die stärkst wirkenden Acetylierungskatalysatoren in der Wärme acetolytisch aufgespalten werden.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cineol wurde in Gegenwart von Schwefelsäure, Eisenchlorid, Chlorzink, Benzolsulfinsäure und von Ammoniumsulfat studiert. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über

Digitized by Google

jeweils angewandte Kontaktsubstanzen, Temperaturen, Zeiten der Einwirkung und Fraktionierergebnisse im Vakuum, wobei vorab bemerkt werden soll, daß die unter 11—12 mm Druck bei 90—130° siedende II. Fraktion aus *Terpineol-acetat* besteht, dessen Hauptmenge bei 104—106° (10 mm) übergeht, und daß die bei 130—150° siedende III. Fraktion vorwiegend *Terpin-diacetat* enthält, das in reinem Zustande bei 145° (14 mm) siedet.

Essigsäureanhydrid in g	Cineol in g	Kontaktsubstanz	Temperatur	Zeit in Stunden	Druck in mm	Destillationsprodukte in g				Rückstand in g
						I bis 90°	II bis 130°	III bis 150°	IV bis 200°	
100	20	5 Tropf. Schwefelsäure	20°	72	12	3,4	9,7	8,2	—	—
50	20	1 „ „	52	24	12	8	7,7	7,5	—	—
50	20	0,5 g Eisenchlorid wasserfrei	52	24	11	7	3,1	7,4	—	—
50	20	1 g Eisenchlorid wasserfrei	52	48	11	4,1	8,3	7,9	1,0	—
50	20	1 g Chlorzink in 2 g Wasser	52	48	12	3,6	3,3	1,2	5,7	5,0
50	20	1 g Ammoniumsulfat	100	20	11	13	3,2	2,0	—	—
40	20	0,5 g Benzolsulfinsäure	52	60	11	8,2	3,0	3,4	3,0	—
25	20	3 Tropf. Schwefelsäure	52°	48	13	14	3,9	1	—	—
25	20	0,5 g Eisenchlorid (wasserhaltig)	52	48	10	9,9	4,3	6,9	–	—

Die beiden letzten Versuche sind unter Zusatz von 25 g Eisessig angestellt. Bei dieser Arbeitsweise ist zum mindesten eine Verlangsamung der Reaktion und bei der innegehaltenen Zeit auch eine Verschlechterung der Ausbeute an den Fraktionen II und III zu bemerken.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, sind Schwefelsäure und Eisenchlorid besonders geeignete Katalysatoren für die Aufspaltung des Cineols.

Terpineol-acetat. Von den nach obiger Tabelle bei 90—130° (10—13 mm) siedenden Anteilen ging nach mehrfacher Fraktionierung die Hauptmenge bei 104 bis 106° (11 mm) über, die sich nach folgenden Ergebnissen als Terpineolacetat erwies:

Digitized by Google

0,2230 g gaben 0,6021 CO_2 und 0,2063 H_2O.
0,2076 g „ 0,5586 CO_2 „ 0,1923 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_2$	Gef.	
C	73,47	73,64	73,38
H	10,31	10,37	10,39

Terpin-diacetat. Die bei 130—150° (10—13 mm) übergehenden Anteile gaben nach mehrmaliger Destillation eine unter 14 mm Druck scharf bei 145° siedende Hauptfraktion, die nach den folgenden Analysenresultaten und Versuchen Terpindiacetat ist:

0,4818 g gaben 1,1634 CO_2 und 0,4254 H_2O.
0,2860 g „ 0,6879 CO_2.

	Ber. für $C_{14}H_{24}O_4$	Gef.	
C	65,56	65,87	65,60
H	9,46	9,89	—

Terpineol. Das bei 104—106° (11 mm) siedende Terpineolacetat wurde mit etwa der zehnfachen Menge ungefähr 10 prozentigem alkoholischen Kali annähernd 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Aus dem Verseifungsprodukte wurde als Hauptfraktion ein bei 102 bis 103° (14 mm) siedendes, stark fliederartig riechendes Terpineol isoliert, dessen spezifisches Gewicht im Mittel aus zwei Bestimmungen bei 0,9337 $\left(\frac{20°}{4°}\right)$ lag. Der dazugehörige Brechungsexponent für Natriumlicht wurde bei 20° zu 1,4783 im Mittel aus zwei Bestimmungen gefunden.

0,2912 g gaben 0,8317 CO_2 und 0,3096 H_2O.
0,2894 g „ 0,8228 CO_2 „ 0,3021 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O$	Gef.	
C	77,83	77,89	77,54
H	11,79	11,91	11,70

Phenylurethan des Terpineols. Ein Gemisch von 3 g Terpineol und 2,4 g Phenylisocyanat wurde eine Stunde auf 60° und noch eine halbe Stunde auf 90° erhitzt. Die Reaktionsmasse erstarrte vollständig. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol schieden sich farblose Nadeln vom Schmelzp. 109° ab.

Digitized by Google

0,1210 g gaben 0,3304 CO_2 und 0,0940 H_2O.
0,1512 g gaben 7,2 ccm Stickgas bei 23° und 744 mm Druck.
0,0992 g „ 4,65 ccm „ „ 22° „ 745 mm „ .

	Ber. für $C_{17}H_{23}O_2N$	Gef.	
C	74,65	74,47	
H	8,50	8,71	
N	5,14	5,25	5,20

Terpineol-nitrosochlorid. 2 g Terpineol und 2,5 g Amylnitrit wurden in 2 g Eisessig gelöst und unter starker Kühlung tropfenweise mit einem Gemisch von 1 g konz. Salzsäure und 1 g Eisessig versetzt. Nach längerem Stehen krystallisierte Terpineol-nitrosochlorid in Form gelber Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 117.° schmolzen.

Nach diesen Ergebnissen steht das aus Cineol erhaltene Terpineol dem von Perkin synthetisch dargestellten Terpineol[1]) am nächsten und ist wahrscheinlich identisch damit. Der Übergang des Cineols durch Essigsäureanhydrid in Terpindiacetat und Terpineolacetat dient zur Bestätigung der für das Cineol angenommenen Konstitutionsformel.

Dicinen. 50 g Cineol wurden in einem Gemisch von 450 g Eisessig und 5 g Schwefelsäure 4—6 Stunden auf dem siedenden Wasserbade erwärmt. Nach Abdestillieren der Essigsäure im Vakuum wurde in verdünnte Natronlauge eingegossen, das abgeschiedene Öl mit Äther getrennt und mit Wasser gewaschen. Aus der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung wurde bei wiederholter Rektifikation ein bei 182° unter 13 mm Druck siedendes, gelbes, dickflüssiges Öl von angenehmem Geruch erhalten, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Sein korr. Siedepunkt bei normalem Druck liegt bei 329 bis 334° (beobachtet 317—322, korr. nach Diphenylamin, das unter gleichen Bedingungen bei 298° anstatt bei 310° siedete).

[1]) Journ. chem. Soc. **1904**, 654.

Digitized by Google

0,2550 g gaben 0,8252 CO_2 und 0,2660 H_2O.
0,2046 g „ 0,6610 CO_2 „ 0,2160 H_2O.
Gefrierpunktserniedrigung in 28,84 g Eisessig (Konstante 39):
1,0750 g gaben 0,575°.
1,3939 g „ 0,755°.

	Ber. für $C_{20}H_{32}$	Gef.	
C	88,2	88,27	88,11
H	11,6	11,67	11,83
Molgew.	272	253	250

Nach diesen Daten ist anzunehmen, daß der Körper identisch mit Dicinen ist, wofür der Siedepunkt 328 bis 333° angegeben wurde.

Furfuryliden-malonester und Essigsäureanhydrid (nach Versuchen von Jung und Rümschin).

Bei Körpern mit fünfgliedrigen Ringen, aus vier Kohlenstoffatomen und einem Sauerstoffatom bestehend, ist bis jetzt kein dem Cineol ganz analoger Fall der Anlagerung von Essigsäureanhydrid studiert worden. Die bisher in dieser Richtung angestellten Versuche betreffen Körper, die überdies Doppelbindungen im Molekül enthalten. Deshalb zeigen sich Komplikationen, bei denen die Doppelbindungen in die Reaktion eingreifen, ähnlich wie weiter oben bei ungesättigten Ketonen.

Thiele[1]) hat bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dibenzoylstyrol in Gegenwart von Schwefelsäure Triphenylfuranolacetat erhalten. Es wäre interessant zu versuchen, ob dieses Furfuranderivat in Gegenwart von Eisenchlorid noch Essigsäureanhydrid unter Aufspaltung des Furfuranringes aufzunehmen vermag. Mit Schwefelsäure ist das nach Thieles Angaben anscheinend bei niedrigen Temperaturen nicht der Fall und bei höheren Temperaturen tritt Sulfurierung ein.

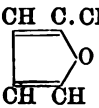
Jung hat versucht, das oben beschriebene Furfuryliden-diacetat mit Essigsäureanhydrid unter Aufspaltung des Furfuranringes zusammenzulagern. Bei 0° trat aber in Gegenwart von Katalysatoren (selbst von Eisenchlorid)

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 1248 (1898).

Digitized by Google

eine Reaktion überhaupt nicht ein und bei Erhöhung der Temperatur fand Verkohlung statt. Ebenso leicht gab Furfuryliden-aceton Verkohlung. Jung zog daher den Furfuryliden-malonester in den Kreis der Untersuchung; Rümschin hat später diesen Ester noch eingehender studiert.

Furfuryliden-malonester[1]),



10 g Furfurol und 20 g Malonester (anstatt 16,7 g) wurden unter allmählicher Zugabe von 35 Tropfen Piperidin 20 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach dem Waschen der Ätherlösung mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser und Trocknen mit Natriumsulfat wurden 25 g (entsprechend 95 Proz. der Theorie) vom Furfurylidenmalonester, Siedep. (15 mm) 173—175°, Schmelzpunkt 43°, erhalten.

Furfuryliden-malonester und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Eisenchlorid. 10 g Furfuryliden-malonester wurden in eine Lösung von 0,5 g sublimiertem Eisenchlorid in 8 g Essigsäureanhydrid eingetragen. Der Ester löste sich unter starker Abkühlung. Nach zweistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde in der Kälte unter Zusatz von Äther mit Soda neutralisiert. Die gewaschene, mit Natriumsulfat getrocknete, dunkel gefärbte Lösung wurde von Äther befreit und im Vakuum destilliert. Bei 15 mm ging zwischen 205—210° ein gelber Körper über (Ausbeute 30—40 Proz. des angewandten Esters), der bald erstarrte und nach zweimaliger Krystallisation aus Ligroin bei 70° schmolz.

Noch bessere Ausbeute erhält man, wenn an Stelle der Vakuumdestillation das rohe braune Öl mit Ligroin bei 40—50° mehrfach ausgezogen wird. Aus dem Ligroin,

[1]) Vgl. F. Giese, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2595 (1898) und C. Liebermann, ebenda 27, 289 Anm. 4 (1894).

Digitized by Google

das sehr wenig von den braunen Verunreinigungen löst, scheidet sich der Körper beim Erkalten direkt in reinem Zustande krystallisch aus. 10 g Furfuryliden-malonester lieferten so 5 g des Körpers vom Schmelzp. 70°. Das Ausziehen mit Ligroin zuweit zu führen, ist nicht ratsam, da bei späteren Extraktionen die relative Menge an dem mit ausgezogenen braunen Öl steigt. Besser ist es, das nach dem Ausziehen mit Ligroin zurückbleibende schwarze Öl dann noch wiederholt mit Wasser auszukochen. Aus dem Wasser konnten noch weitere 2 g des bei 70° schmelzenden Körpers gewonnen werden. Der Körper vom Schmelzp. 70° ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Benzol, Toluol und Petroläther. In Ligroin ist er kalt schwer löslich, heiß löslich, daraus gut krystallisierend.

Der Körper entsteht auch mit Schwefelsäure, und in schlechterer Ausbeute auch mit Zinnchlorür an Stelle von Eisenchlorid. Er entsteht nicht ohne Kontaktsubstanz, auch nicht ohne Essigsäureanhydrid und ebenso auch nicht, wenn das Essigsäureanhydrid durch Eisessig ersetzt wird.

0,1209 g gaben 0,2643 CO_2 und 0,0613 H_2O (nach Jung).
0,0892 g „ 0,1952 CO_2 „ 0,0468 H_2O („ „).
0,1506 g „ 0,3312 CO_2 „ 0,0759 H_2O („ Rümschin).
0,1686 g „ 0,3698 CO_2 „ 0,0856 H_2O („ „).
Gefrierpunktserniedrigung in 15,44 g Benzol („ „),
(Konstante 50): 0,4628 g gaben 0,580°.
0,7200 g „ 0,945°.

	Ber. für $C_{16}H_{18}O_7$	Ber. für $C_{14}H_{16}O_6$	Gef.			
C	59,6	60,0	59,62	59,68	59,98	59,82
H	5,6	5,7	5,67	5,87	5,64	5,68
Molgew.	332	280	258		247	

Beide Formeln (I. $C_{16}H_{18}O_7$ und II. $C_{14}H_{16}O_6$) lassen sich leicht als möglich ableiten:

I. $C_{12}H_{14}O_5 + C_4H_6O_3 = C_{16}H_{18}O_7 + H_2O$
Furfuryliden-malonester + Essigsäure-anhydrid

II. $C_{12}H_{14}O_5 + CH_3.COOH = C_{14}H_{16}O_6 + H_2O.$

Digitized by Google

Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen können über diese beiden Möglichkeiten aber nicht entscheiden.

Auch die nachfolgend mitgeteilte weitere Untersuchung hat hier s. Z. keine Aufklärung gebracht. Später habe ich, infolge mich mehr interessierender anderer Arbeiten, mangels Mitarbeiter keine Gelegenheit gefunden diese Untersuchung zum Abschluß zu bringen, weshalb ich — im Zusammenhange mit hier behandelten Essigsäureanhydridproblemen — die experimentellen Ergebnisse, die mit dem Körper vom Schmelzp. 70° erhalten wurden, vorläufig mitteile.

Darstellung einer Säure vom Schmelzp. 144° aus dem Körper vom Schmelzp. 70°. Kocht man den Körper vom Schmelzp. 70° längere Zeit mit Wasser, so nimmt er saure Reaktion an. Der Körper löst sich in wäßriger Kalilauge leicht, worauf beim Ansäuern ein brauner, amorpher Niederschlag abgeschieden wird. Bei ganz vorsichtiger Einwirkung von verdünnter Sodalösung (auf 1 g des Körpers etwa 8—10 ccm einer 10 prozentigen Sodalösung) bei 60—70° geht er ebenfalls in Lösung. Wird diese Lösung mit der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, so hinterbleibt nach dem Trocknen und Verdunsten der ätherischen Lösung ein dunkel gefärbter Rückstand, der in heißem Wasser mit hellgelber Farbe löslich ist, die auch durch Tierkohle schwer weggenommen wird. Aus der wäßrigen Lösung scheiden sich beim Erkalten hellgelbe, glänzende, mikroskopische sechsseitige Täfelchen ab, die bei 144° schmelzen.

Auch beim Erhitzen mit konz. Salzsäure wird der Körper vom Schmelzp. 70° auf dem Wasserbade in etwa 20 Minuten verseift. Nach dem Verdampfen bis fast zur Trockne krystallisiert der Rückstand und wird aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die Säure vom Schmelzpunkt 144° ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther, Chloroform, Ligroin und kaltem Wasser.

Digitized by Google

0,1560 g gaben 0,3286 CO_2 und 0,0862 H_2O (Rümschin).
0,1606 g „ 0,3384 CO_2 „ 0,0860 H_2O („).

	Ber. für		Gef.	
	$C_{15}H_{20}O_7$	$C_{13}H_{16}O_6$		
C	57,7	58,2	57,45	57,47
H	6,4	5,9	6,18	5,99

Da die Darstellung der Säure große Schwierigkeiten bereitet und sie für die Analyse kein zweites Mal unabhängig vom ersten bereitet wurde, ist der Beweis der Analysenreinheit nicht erbracht. Bemerkt sei, daß Jung bei ihrer Bildung Kohlendioxydentwicklung beachtete, die Rümschin einer Nebenreaktion zuschreiben möchte mit der Begründung, daß die Ausbeute um so schlechter wird, je stärker man die Gasentwicklung werden läßt. Aus $C_{16}H_{18}O_7$ läßt sich freilich unter Carboxäthylabspaltung und Wasseraufnahme die Formel $C_{13}H_{16}O_6$ ableiten, auf die der Kohlenstoffgehalt der Analyse schlecht stimmt. Die Formel $C_{15}H_{20}O_7$ läßt sich nur unter Ameisensäure- oder Kohlenoxydspaltung und Wasseraufnahme ableiten, was noch weniger bewiesen ist, da bei der Reaktion weder Kohlenoxyd noch Ameisensäure nachgewiesen werden konnte.

Darstellung einer Säure vom Schmelzp. 192—195° und ihres Bariumsalzes aus dem Körper vom Schmelzp. 70°. Der Körper vom Schmelzp. 70° läßt sich auch mit überschüssigem Barytwasser beim Kochen verseifen. Wie beim Behandeln mit Soda nimmt die Lösung erst eine hellgelbe Färbung an, um bei einem kleinen Überschusse an Alkali merklich dunkler zu werden. Nachdem der Körper in Barytwasser vollständig aufgelöst ist, wird Kohlendioxyd eingeleitet, unter Zusatz von Tierkohle gekocht und filtriert. Die Lösung ist deutlich gelb und scheidet beim Erkalten einen Teil des Bariumsalzes einer Säure ab; erhebliche Mengen können noch aus der Mutterlauge durch Einengen gewonnen werden. Das Bariumsalz kann nur mit großen Verlusten aus Wasser umkrystallisiert werden. Aus dem reinen Salz ließ sich

Digitized by Google

eine Säure abscheiden, die in unreinem Zustande bei 192 bis 195° schmolz und aus Mangel an Material noch nicht analysiert wurde. Vom Bariumsalz wurden zwei Analysen ausgeführt.

I. 0,5124 g lufttrocknes Bariumsalz verloren bei fünfstündigem Erhitzen im Trockenschrank bei 100° 0,0810 g Wasser. Die zurückbleibenden 0,4314 g wasserfreies Salz gaben 0,2684 g Bariumsulfat.

II. Aus Wasser krystallisiertes Bariumsalz wurde auf dem Filter mit Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet.

0,5000 g dieses Salzes verloren bei fünfstündigem Erhitzen im Vakuum bei 100° 0,0391 g Wasser. Die zurückbleibenden 0,4609 g wasserfreies Salz gaben 0,2853 g Bariumsulfat.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_6Ba$	Gef.	
Ba	36,59	36,62	36,43
	$C_{11}H_{10}O_6Ba, 4H_2O$		
H_2O	15,65	15,80	7,82

Dem Bariumsalz ist durch die Behandlung mit Alkohol und Äther schon über die Hälfte des Wassers entzogen worden. Eine Säure $C_{11}H_{12}O_6$ ergibt sich aus $C_{13}H_{16}O_6$ durch Verseifung einer Carboxäthylgruppe. Eine Aufklärung über die angedeuteten Zusammenhänge kann erst die weitere Untersuchung bringen.

Digitized by Google

Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen;

von *H. Rupe.*

[VII. Abhandlung.] [1])

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Basel.]

(Eingelaufen 17. November 1913.)

Optisch-aktive Kohlenwasserstoffe aus Citronellal.

Von *Alphons Jäger.*

In der vorliegenden Arbeit sollte versucht werden, den Einfluß gewisser Gruppen auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen an einem möglichst einfachen Beispiele zu studieren, unter Benützung eines Körpers mit nur einem asymmetrischen Kohlenstoffatom. Hierzu wählten wir das leicht zugängliche, genügend stark optisch-aktive *Citronellal*, in welches mit Hilfe der Grignardschen Reaktion aliphatische und aromatische Gruppen leicht eingeführt werden können. Man erhält dabei zunächst sekundäre Alkohole, aus welchen sich durch Abspaltung von einem Mol. Wasser ungesättigte Kohlenwasserstoffe gewinnen lassen. Z. B.:

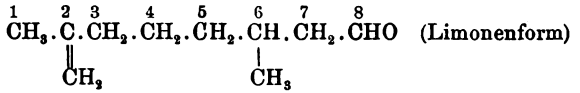
$$(CH_3)_2C{=}CH(CH_2)_2CH.(CH_3)CH_2.CHO + C_2H_5MgBr =$$
$$(CH_3)_2C{=}CH(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2.\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH_3 \longrightarrow$$
$$(CH_3)_2C{=}CH(CH_2)_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH{=}CH.CH_3 + H_2O.$$

[1]) I. Abhandlung, diese Annalen **327**, 157 (1903). II. Abhandlung, ebenda **369**, 311 (1909). III. Abhandlung, ebenda **373**, 121 (1910). IV. Abhandlung, ebenda **395**, 87 (1912). V. Abhandlung, ebenda **395**, 136 (1912). VI. Abhandlung, ebenda **398**, 372 (1913). Die letzte, sechste Abhandlung wurde irrtümlich als V. Abhandlung bezeichnet.

Digitized by Google

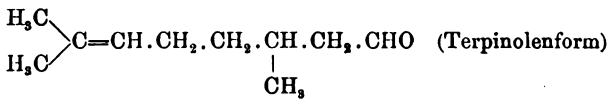
Die Konstitution des Citronellals.

Semmler[1]) hatte schon die Vermutung ausgesprochen, daß sich das Citronellal von zwei Formen ableite, die als *Limonen-* und *Terpinolen*form bezeichnet werden können. Denn während Harries und Schauwecker[2]) bei der Oxydation des Citronellaldiäthylacetals mit Permanganat Ketoaldehyde erhielten, welche für die Formel



(Limonenform)

sprechen, so leiteten Tiemann und Schmidt[3]) aus der Invertierung des Aldehyds in Isopulegol, Semmler[4]) aus den Produkten der Oxydation mit Permanganat und schließlich Harries und Himmelmann[5]) aus den Ergebnissen der Ozonoxydation (β-Methyladipinsäure und Acetonsuperoxyd) die Formel



(Terpinolenform)

ab. Auch unsere Untersuchung der Citronellalderivate liefert einen Beweis für das gleichzeitige Vorhandensein beider Formen, denn wir erhielten bei den Ozonoxydationen einerseits Acetonsuperoxyd und β-Methyladipinsäure, anderseits aber auch Ketosäuren, die sich von der Limonenform ableiten müssen. Haben wir es also im Citronellal mit einem Gemische von zwei Formen zu tun, so ist doch diese Tatsache für die Berurteilung des Einflusses der Konstitution auf das Drehungsvermögen der

---

[1]) Semmler, Die ätherischen Öle I, 625 (1906).

[2]) Harries u. Schauwecker, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1498 2981 (1901).

[3]) Tiemann u. Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 22 (1897); **32**, 3257 (1899).

[4]) Semmler, Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2257 (1893).

[5]) Harries u. Himmelmann, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2187 (1908).

Digitized by Google

im folgenden beschriebenen Citronellalderivate ohne Belang. Denn die Doppelbindung an dem Kohlenstoffatome 2 ist vom asymmetrischen Komplexe schon so weit entfernt, daß sie weder in der Lage 1,2 noch in der Lage 2,3 sich durch eine nennenswerte Änderung der optischen Drehung bemerkbar machen wird.[1])

Ganz anders verhält es sich mit der Lückenbindung, welche aus den Carbinolen durch Wasserabspaltung entsteht, weil auch diese unter Umständen verschiedene Lagen einnehmen kann. Diese Wasserabspaltung ist hier keine direkte, sondern es wurde zuerst das Hydroxyl durch Brom ersetzt und dann mit Natriumalkoholat oder Pyridin 1 Mol. Bromwasserstoff entfernt, dabei konnte unter dem Einflusse dieser Reagenzien oder auch etwa einer Phenylgruppe die doppelte Bindung Schiebungen erleiden. So sind z. B. für den mit Cylcohexan erhaltenen Körper folgende Formeln möglich:

1. $(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH_2.C\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ \diagdown\!\!\diagup\\ CH.CH_2\end{matrix}CH_2$

oder

2. $\ldots\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH{=}CH.CH_2\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ \diagdown\!\!\diagup\\ CH_2.CH_2\end{matrix}CH_2$

oder

3. $\ldots\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH{=}CH\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ \diagdown\!\!\diagup\\ CH_2.CH_2\end{matrix}CH_2.$

Aber gerade die Lage dieser Äthylenbindung ist für das optische Drehungsvermögen von großer Bedeutung, da sie sich in der Einflußsphäre des asymmetrischen Kohlenstoffatomes befindet, die Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe war deshalb in jedem Falle genau festzustellen. Bei einigen dieser Körper gab die Größe des Drehungsvermögens selbst genügend Aufschluß, in

[1]) Der Raumersparnis halber schreiben wir immer nur eine der beiden Formeln, die „Terpinolen"form.

Digitized by Google

zweifelhaften Fällen wurden die Abbauprodukte der Ozonoxydation untersucht. Vor allem wurde aus der Bestimmung der Refraktionswerte Nutzen gezogen, dank der Arbeiten von Auwers und Eisenlohr haben wir in dieser Methode ein vortreffliches Hilfsmittel zur Bestimmung der Konstitution ungesättigter Verbindungen, besonders wenn es sich um den Nachweis von Konjugationen handelt.

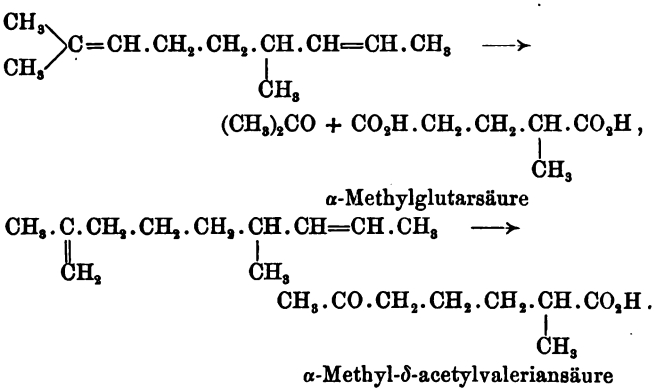
Verbindungen mit aliphatischen Resten.

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1. $-CH(CH_3).CH=CH.CH_3$	− 10,37°	− 16,5°
2. $-CH(CH_3)CH_2.CH=CH.CH_3$	− 6,64	− 11,03
3. $-CH(CH_3)CH_2.CH=CH.CH_2.CH_3$	− 6,68	− 12,03

Betrachtet man die optischen Drehungen der drei homologen aliphatischen Derivate, so findet man für das Methylderivat (1) (2-Dimethylnonadien-2,7) eine bedeutend größere spezifische und molekulare Drehung als für die beiden anderen Homologen [Äthyl- und Propylderivat (2) und (3)]. Der oxydative Abbau brachte hierfür die gewünschte Aufklärung. Die Abbauprodukte des Methylderivates (-nonadien) waren: *α-Methylglutarsäure* und eine *Ketosäure*, die zwar nur in Form ihres schön krystallisierenden Semicarbazons gefaßt werden konnte (zur Reindarstellung der Säure genügte die Menge dieses Körpers leider nicht), dessen Analyse aber keinen Zweifel ließ, daß man es mit der *α-Methyl-δ-acetylvaleriansäure* zu tun hatte (sie entspricht dem von Harries[1]) dargestellten Ketoaldehyde). Beide Oxydationsprodukte beweisen, daß man es mit einer Verbindung zu tun hat, in der die Doppelbindung, die für das asymmetrische Kohlenstoffatom in Betracht kommt, in der nächst möglichen Nähe dieses Komplexes sich befindet, sie entsprechen ferner den beiden im Citronellal vorhandenen Formen:

[1]) Harries und Schauwecker, a. a. O. S. 2989.

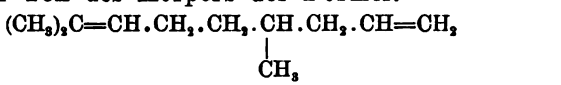
Digitized by Google



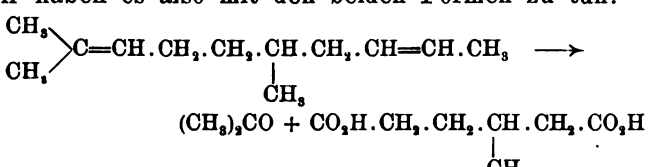
α-Methylglutarsäure

α-Methyl-δ-acetylvaleriansäure

Da (vgl. den experimentellen Teil) die α-Methylglutarsäure vielleicht eine kleine Menge β-Methyladipinsäure enthielt, so ist es nicht ganz ausgeschlossen, daß ein kleiner Teil des Körpers der Formel:

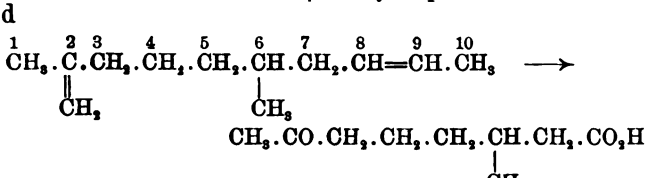


entspricht. Der Kohlenwasserstoff (2), das *Decadienderivat* lieferte bei der Ozonoxydation *β-Methyladipinsäure* und *β-Methyl-ε-acetylcapronsäure*, auch diese Ketosäure war nur durch ihr Semicarbazon zu isolieren (sie ist das nächst höhere Homologe der oben erwähnten Säure), andere Oxydationsprodukte ließen sich nicht auffinden. Wir haben es also mit den beiden Formen zu tun:



β-Methyladipinsäure

und



β-Methyl-ε-acetylcapronsäure

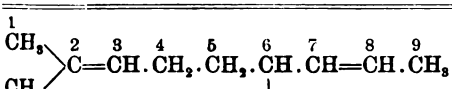
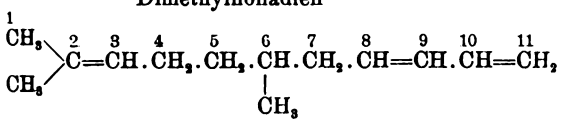
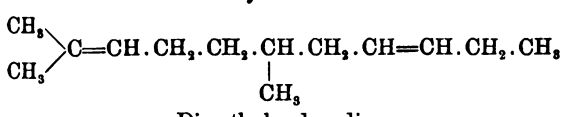
Digitized by Google

Die anormal starke Drehung des ersten Kohlenwasserstoffes wird nun leicht verständlich: die Doppelbindung liegt hier in unmittelbarer Nähe des asymmetrischen Kohlenstoffatomes, im *Decadienderivate* (2) dagegen liegt sie weiter entfernt! Das Undecadienderivat (3) (mit Propylbromid dargestellt) schließt sich in seiner optischen Drehung so genau an das zweite Homologe an, daß in beiden Körpern mit Sicherheit dieselbe Lage der Lückenbindung angenommen werden kann. Von diesem dritten Kohlenwasserstoffe wurde auch die Lichtbrechung untersucht, sie erwies sich als normal, wenn auch die molekulare und die spezifische Exaltation etwas hoch erscheinen dürften.

Besonderes Interesse beansprucht der mit Allylmagnesiumbromid erhaltene Körper, das *2,6-Dimethylundecatrien-2,8,10*, weil hier die Möglichkeit einer Konjugation zweier Doppelbindungen vorlag. Das Drehungsvermögen erwies sich tatsächlich als beträchtlich größer als bei dem entsprechenden einfach ungesättigten Abkömmling, dem mit Propylmagnesiumbromid dargestellten Undecadienderivate. Daß wir es hier zweifellos mit einer Konjugation zu tun haben, beweist auch die Untersuchung der Refraktionswerte. Die molekularen Exaltationen sind hier kräftig ausgeprägt, und die spezifischen Exaltationen erreichen fast den vierfachen Betrag der bei dem Undecadienkörper gefundenen, sie werden nur noch durch die spezifische Exaltation $E\Sigma_D = 0{,}99$ des Phenylderivates übertroffen. Die Dispersionsprozente sind verhältnismäßig niedrig (+ 21 und + 23 Proz.), doch wurden gleiche Zahlen noch einmal, bei dem *Nonadien-2,8-benzol-9* (dem Benzylderivate), gefunden. Eine Störung der Konjugation ist hier ausgeschlossen. Besonders bemerkenswert erscheint uns noch folgendes: Eine Doppelbindung in der nächst möglichen Stellung zum asymmetrischen Kohlenstoffatom, in 7,8 (der asymmetrische Komplex in 6) übt auf dieses genau den gleichen Einfluß aus, wie eine Konjugation in der weiteren Entfernung in 8,9 und

Digitized by Google

10,11.[1]) Dies gilt aber nur für rein aliphatische Verbindungen!

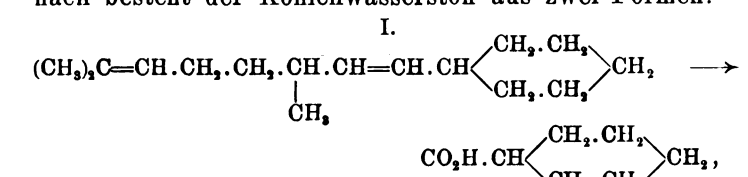
	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
 Dimethylnonadien	−10,37°	−16,15°
 Dimethylundecatrien	−10,12	−18,03
 Dimethylundecadien	− 6,68	− 9,40

Die besondere Wirkung einer Konjugation geht aus dieser Zusammenstellung deutlich hervor.

Cyclohexanderivat.

Da für diese Verbindung, wie schon oben bemerkt, verschiedene Formeln möglich sind, so wurde sie mit Ozon oxydiert, es war zu erwarten, daß die optischen Werte allein nicht genügend Auskunft geben würden. In reichlicher Menge ließen sich zwei Oxydationsprodukte gewinnen (von beiden schätzungsweise die gleiche Menge) nämlich *Hexahydrobenzoesäure* und *Adipinsäure.* (Aliphatische Dicarbonsäuren oder Ketosäuren konnten merkwürdigerweise bei der Oxydation nicht aufgefunden werden.) Demnach besteht der Kohlenwasserstoff aus zwei Formen:

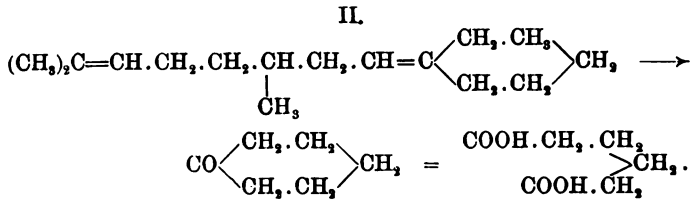
I.



[1]) Vgl. die Ansichten von Hilditch [Journ. chem. Soc. 95, 331 (1909)] über den Zusammenhang des Drehungsvermögens mit der Lage und dem Charakter der Konjugation.

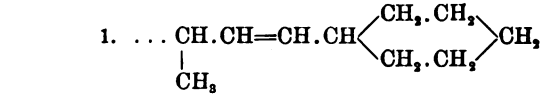
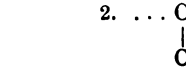
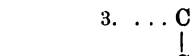
Digitized by Google

II.



Formel I muß beim oxydativen Abbau Hexahydrobenzoesäure liefern, Formel II aber Cyclohexanon, dies aber wird leicht, wie wir uns durch den Versuch überzeugten, durch Ozon zu Adipinsäure oxydiert.

Die spezifische Drehung des *Cyclohexanderivates* (1) ist für alle Lichtarten fast die gleiche wie für das *Dimethylundecadien* (3)[1] [für $[\alpha]_D$, was hier allein gemessen wurde, auch für das *Decadien* (2)], trotzdem etwa die Hälfte der cyclischen Verbindung die Doppelbindung in der wirksamen Lage 7,8 besitzt, während letztere im Undecadien und Decadien sich bei 8,9 befindet.[2] Ein gesättigter hydrocyclischer Rest scheint auf das optische Drehungsvermögen einen eigentümlichen Einfluß auszuüben, der noch nicht genügend bekannt ist, er kann unter Umständen geringer sein als der einer Alkylgruppe. Denn mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit dürfen

	$[\alpha]_D$	$[M]_D$
1. ... 	− 6,40°	− 14,10°
2. ... 	− 6,64	− 11,03
3. ... 	− 6,68	− 12,03

[1]) Vgl. die unten stehenden Formeln.

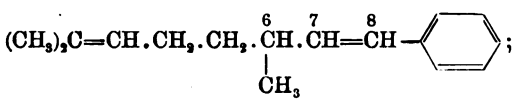
[2]) Die molekularen Drehungen sind natürlich etwas größer, doch wurde schon mehrfach hervorgehoben [diese Annalen **395**, 129 (1912)], daß sie in solchen Fällen erst in zweiter Linie berücksichtigt werden darf.

Digitized by Google

wir annehmen, daß die reine Form II des Cyclohexanderivates weniger stark drehen wird als der Undecadienkohlenwasserstoff.[1])

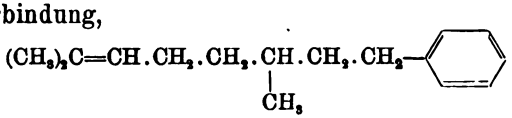
Benzolderivat: 2,6-Dimethyloctadien-2,7-benzol-8.

Dieser Kohlenwasserstoff, der schon von Klages und Sautter[2]) beschrieben worden ist, fällt durch sein sehr hohes Drehungsvermögen auf ($[\alpha]_D^{20} = -63{,}24^0$), das etwa zehnmal größer ist, als das des Cyclohexanderivates. Eine derartig bedeutende Erhöhung der optischen Aktivität durch die Einführung eines Phenylrestes ist selten und findet sich höchstens noch in der Camphergruppe, wenn auch dort solche Differenzen kaum erreicht werden. Die Konstitution dieses Körpers kann nur die folgende sein:



denn läge die doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 6 und 7, so wäre 6 nicht mehr asymmetrisch, dem widerspricht aber die bedeutende optische Drehung. Auch ist es sehr unwahrscheinlich, daß sich die Doppelbindung vom Phenylreste entfernen würde.

Klages und Sautter reduzierten die Substanz zu der Verbindung,



welche die spezifische Drehung $[\alpha]_D = -7{,}26^0$ aufweist, daraus geht klar hervor, daß die hohe Drehung des Benzolderivates nur die Wirkung einer Konjugation ist (von Doppelbindung mit Phenyl), die unmittelbar auf das asymmetrische Kohlenstoffatom ausgeübt wird. Denn entfernt man diese Konjugation vom asymmetrischen

[1]) Wir hoffen in nächster Zeit weitere Beiträge zur Lösung dieser Frage bringen zu können.

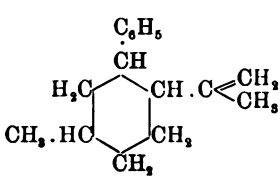
[2]) Klages u. Sautter, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1938 (1906).

Digitized by Google

Komplexe durch das Einschieben einer neuen CH_2-Gruppe, wie im *Dimethylnonadienbenzol* (Benzylderivat), so sinkt der Wert der Drehung ganz bedeutend.[1]) Leider konnte die Lichtbrechung nur für die Linie D bestimmt werden, da die Wasserstoffbanden übereinander lagen, doch finden wir für D eine verhältnismäßig große molekulare und spezifische Exaltation: $ME_D = 2{,}13$, $\Sigma E_D = 0{,}99$. Dies stimmt genügend genau mit den von Auwers und Eisenlohr[2]) für analog gebaute Styrolderivate ermittelten Werten für $\Sigma E_D = 1{,}08$. Auch zeigte die starke Rotationsdispersion: $\alpha_F - \alpha_C = 60{,}03^0$ eine bedeutende Lichtbrechung an.

Klages und Sautter haben nicht beachtet, daß bei der Synthese dieses Körpers aus Magnesiumphenylbromid und Citronellal noch ein zweiter Kohlenwasserstoff entsteht, der einen niedrigeren Siedepunkt hat als der eben besprochene und eine starke Rechtsdrehung aufweist: $[\alpha]_D = +\,24{,}94^0$. Doch dürften diese Autoren denselben Körper, wenn auch nicht in reiner Form, erhalten haben, als sie das bei jener Synthese zuerst entstehende Carbinol mit Oxalsäure kochten; denn der von ihnen beschriebene Kohlenwasserstoff ist ebenfalls rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +\,17^0$, $n_D = 1{,}5802$, $\lceil^4$ ber. MR 69,68, gef. 69,87.

Klages und Sautter erteilen der Verbindung die Formel:



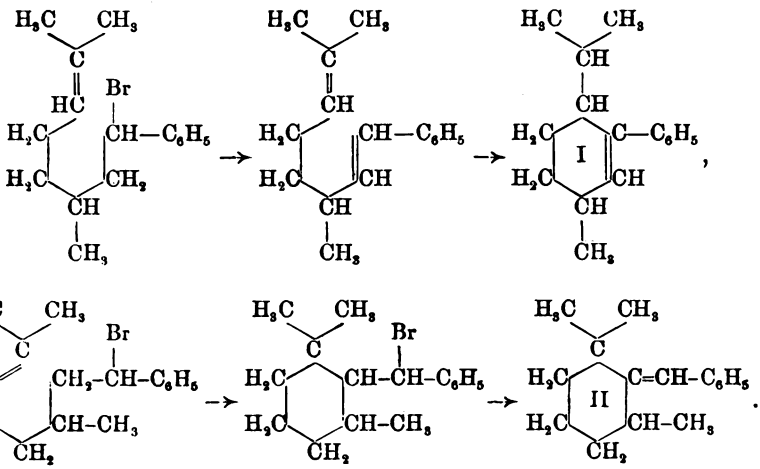
Da uns die größere Substanzmenge fehlte, die zu einer Konstitutionsbestimmung auf chemischem Wege nötig

[1]) Vgl. diese Annalen **369**, 368 (1909).

[2]) Auwers u. Eisenlohr, Journ. f. prakt. Chem. **84**, 7 (1911). So wurde für den Körper: $C_6H_5.CH(C_2H_5).CH_2.CH{=}CH.C_6H_5$ gefunden: $\Sigma E_D = +\,1{,}08$. Vgl. auch Rupe und Bürgin, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 175 (1910).

Digitized by Google

ist, so suchten wir die refraktometrischen Werte dazu zu benützen. Wir erhielten für alle Lichtarten nicht unbedeutende Exaltationen: $\Sigma E_\alpha = 0{,}53$, $\Sigma E_D = 0{,}60$, $\Sigma E_\beta = 0{,}64$, $\Sigma E_\gamma = 0{,}76$, $M_{\beta-\alpha} = +16$ Proz., $M_{\gamma-\alpha} = +15{,}8$ Proz. Diese Zahlen stimmen nicht mehr für normale Verhältnisse, dagegen entsprechen sie den häufig für eine „gestörte Konjugation" gefundenen, wenn auch wie bei allen von uns untersuchten Citronellalderivaten, die Dispersionen nicht besonders groß sind.[1]) Man wird also die Formel von Klages und Sautter verlassen müssen, weil sie keine Konjugation aufweist. Da das Carbinol zweifellos einheitlich ist, und der fragliche Körper nach unseren Beobachtungen bei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Hydrobromid (aus dem Carbinol mit Phosphorbromür dargestellt) mit Natriumalkoholat oder Pyridin entsteht, in geringerer Menge auch aus dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt von Klages und Sautter, so kommt man zu folgenden zwei Formeln:



[1]) Solche Werte sind für gestörte Konjugationen öfters gefunden worden, vgl. Auwers u. Eisenlohr, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 806, 827, (1910).

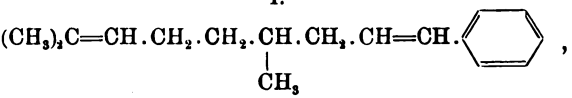
Digitized by Google

Wir geben der Formel I den Vorzug[1]), weil in ihr die Konjugation am stärksten gestört ist.[2])

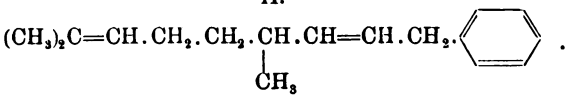
2,6-Dimethylnonadien-2,8-benzol-9 (Benzylderivat).

Für diese Substanz sind zwei Formeln möglich, von denen Formel II wenig wahrscheinlich erschien:

I.



II.



Die Frage nach der Konstitution schien sich leicht beantworten zu lassen, denn die Lichtbrechung hätte für einen Körper von der Formel I die für ein Styrolderivat geforderten Exaltationen geben müssen. Die von uns gefundenen Werte (die Linie γ ließ sich leider nur in

[1]) Ein Körper von der Formel von Klages u. Sautter, die nach Analogie der Isopulegolsynthese gebildet ist, könnte natürlich aus dem HBr-Produkte ebensogut entstehen. Die Sache liegt vielleicht so, daß aus der „Limonen"form $CH_3.C(=CH_2)$— das normale (Dimethyloctadien-benzol), aus der „Terpinolen"form $(CH_3)_2C=$ aber das cyclische Derivat hervorgeht. Ein Körper von der Formel I müßte sich aus dem Einwirkungsprodukte von Phenylmagnesiumbromid auf *Menthon* darstellen lassen. Eine solche Verbindung wurde von Murat beschrieben (Zentralbl. 1911 II, 1449). Die von ihm mitgeteilten physikalischen Konstanten stimmen allerdings nur mangelhaft mit den von uns gefundenen, doch hat Murat die Wasserabspaltung aus dem Carbinol durch Erhitzen mit $ZnCl_2$, Oxalsäure und dgl. ausgeführt, was u. E. nie ganz einwandsfrei ist.

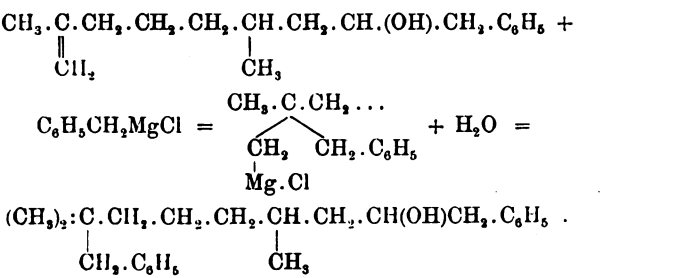
	Murat	Rupe u. Jäger
d_{20}	0,962	0,9255
n_D	1,537	1,5266
M_D	69,3	69,81
$[\alpha]_D$	+ 13,9°	+ 22,66°

[2]) Auch kann die Rechtsdrehung bequem durch die Entstehung eines zweiten asymm. Kohlenstoffatomes erklärt werden.

Digitized by Google

einem Falle ablesen) lassen keinen Zweifel, daß wenigstens der größte Teil der Verbindung die Formel I besitzt, wenn auch die nicht ganz genügend großen Exaltationen und Dispersionen es nicht als unmöglich erscheinen lassen, daß ein kleiner Teil des Körpers sich von der Formel II ableitet. Dem widerspricht aber die sehr kleine optische Drehung von $[\alpha]_D = -3{,}3^0$. Läge in der Tat die Doppelbindung in der dem asymmetrischen Kohlenstoffatom benachbarten Stellung 7,8, so müßten wir unbedingt eine stärkere Drehung erwarten. Formel I dagegen besitzt eine Häufung ungesättigter Reste, welche erfahrungsgemäß (wenn nicht in unmittelbarer Nähe des asymmetrischen Komplexes) die optische Aktivität vermindert. Leider konnten wir von dem schwer zugänglichen Körper (wegen der schlechten Ausbeuten an Carbinol) nicht genügend für die Ozonoxydation erhalten.

Das Hauptprodukt der Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Citronellal ist nämlich ein anderes Carbinol von höherem Mol.-Gewicht. Es entstand, indem sich ein zweites Mol. Benzylmagnesiumchlorid an die Doppelbindung des Kohlenstoffatomes 2 anlagerte („Limonen"- und „Terpinolen"form liefern denselben Körper):



Eine 1,4-Anlagerung, wie sie besonders von Kohler[1]) beschrieben wurde, ist hier ausgeschlossen.

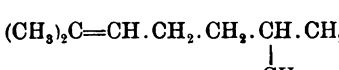
[1]) Kohler, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1792 (1908). Vgl. Rupe und Bürgin, ebenda **43**, 175 (1910). Die Neigung des Benzylmagnesiumchlorids, sich an eine Doppelbindung auch in 1,2-Stellung anzulagern, ist eine sehr große, wir werden später weitere Beiträge hierfür bringen können.

Digitized by Google

2,6-Dimethyldecadien-2,8-benzol-10.

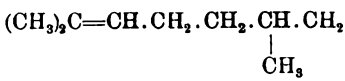
Einfach und übersichtlich liegen die Verhältnisse bei dem Einwirkungsprodukte von Phenäthylmagnesiumbromid auf Citronellal (Formel III).

I.



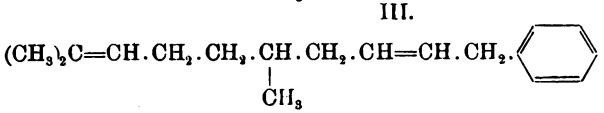
$[\alpha]_D$ − 6,64° $[M]_D$ − 11,08°,

II.



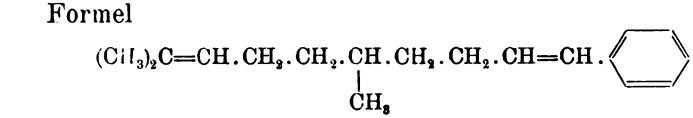
$[\alpha]_D$ − 6,68° $[M]_D$ − 12,03°,

III.



$[\alpha]_D$ − 5,76° $[M]_D$ − 13,95°.

Die optische Drehung stimmt ziemlich genau mit der der aliphatischen Verbindungen Dimethyldecadien (I) und Dimethylundecadien (II) überein, so daß über die Lage der Doppelbindung kein Zweifel hier bestehen kann, sie befindet sich ebenfalls zwischen den Kohlenstoffatomen 8 und 9. Die für die mol. und spez. Exaltationen gefundenen Zahlen sind etwas größer, als die bei dem Dimethylundecadien (Propylderivate) gefundenen, so daß möglicherweise eine kleine Menge der Substanz der Formel



entspricht, in der eine Konjugation vorliegt. Wie groß der Einfluß der Konjugation einer doppelten Bindung mit einem Phenylreste in dieser Entfernung auf das asymmetrische Kohlenstoffatom ist, wäre noch durch besondere Versuche ausführlich zu ermitteln, doch ist es jenem Umstande zweifellos zuzuschreiben, daß die spezifische Drehung hier etwas kleiner ist als bei den zum Vergleiche angeführten aliphatischen Verbindungen, denn der Komplex —CH=CH—C_6H_5 wirkt in dieser Entfernung abschwächend auf die Drehung.

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

2,6-Dimethylnonen-(2)-ol-(8),

$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH.(OH).CH_3 .$$

Dieser Körper ist früher schon von Rupe und Splittgerber[1]) dargestellt worden unter Verwendung von Methyljodid. Wir nahmen jetzt an dessen Stelle Methylbromid und konnten die Ausbeute nicht unbeträchtlich verbessern.

In einem mit Rührwerk versehenen Dreihalskolben wurden 12 g Magnesiumspäne in 200 g Äther mit einigen Tropfen Jodmethyl aktiviert, dann wurde ein kräftiger Strom von über Schwefelsäure getrocknetem Methylbromid aus einer Bombe eingeleitet, indem mit Eis-Kochsalzgemisch gut gekühlt und beständig gerührt wurde, der Äther gerät dabei in leichtes Sieden. Es wurde so lange eingeleitet, bis nichts mehr absorbiert wurde, was nach etwa 5 Stunden der Fall war, das Magnesium war dann ganz verbraucht. Man ließ eine Stunde stehen und fügte dann tropfenweise 60 g Citronellal dazu, die Reaktion ist ziemlich heftig, anfangs wurde noch mit Eis gekühlt, gegen den Schluß der Operation ist dies indessen nicht mehr nötig, dagegen muß fortwährend gerührt werden. Nach zweistündigem Stehen wurde auf Eis gegossen, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und der Äther über Magnesiumsulfat getrocknet. Das reine Carbinol kochte unter 9 mm Druck bei 103 bis 104°. Ausbeute quantitativ.

2,6-Dimethyl-2,7-nonadien,

$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH{=}CH.CH_3 .$$

Um das beste Verfahren zu finden, nach welchem sich die Carbinole dieser Reihe unter Abspaltung von einem Mol. Wasser in die ungesättigten Kohlenwasserstoffe verwandeln lassen, wurde eine große Reihe von Versuchen angestellt.[2]) Zunächst prüften wir mehrere Methoden zur direkten Abspaltung von Wasser; als

[1]) Rupe u. Splittgerber, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2815 (1907).

[2]) Die Einzelheiten dieser Versuche findet man in der Dissertation des Hrn. Jäger: *Über optisch-aktive Kohlenwasserstoffe aus Citronellal*, Basel 1914.

Digitized by Google

solche kamen in Betracht: 1. Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke: keine Wasserabspaltung. 2. Schütteln mit 20 prozentiger Schwefelsäure: ergab etwas von dem von Rupe und Splittgerber beschriebenen *Glykol*[1]). 3. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat: es entstand ein unter 10 mm bei 124° siedendes Öl, beim Kochen mit Natronlauge wurde etwas unverändertes Carbinol zurückgewonnen, doch blieb die Hauptmenge des Acetylderivates unverseift; besser verlief die Verseifung beim Kochen mit konz. alkoholischer Kalilauge. 4. Erhitzen mit einem großen Überschusse wasserfreier Oxalsäure unter Durchleiten eines Wasserstoffstromes auf 130—140° während 3 Stunden: wir konnten eine kleine Menge des gesuchten Kohlenwasserstoffs erhalten, das Hauptprodukt aber bestand aus einem dicken Öle, vielleicht aus einem Oxalsäureester. 5. Zweistündiges Erhitzen mit technischer 85 prozentiger Ameisensäure lieferte fast quantitativ ein unter 11,5 mm konstant bei 123—124° siedendes Öl, also wahrscheinlich das Formylderivat. (Wurde nicht näher untersucht.)

Was nun die indirekten Methoden zur Wasserabspaltung betrifft, so arbeiteten Klages und Sautter[2]) bei der Darstellung des von ihnen beschriebenen Phenylderivates aus Citronellal so, daß sie das Carbinol durch Behandeln mit Salzsäuregas in ätherischer Lösung in ein Dichlorid verwandelten und aus diesem durch Erhitzen mit Pyridin 2 Mol. Chlorwasserstoff abspalteten. Als wir mit unserem Carbinol ebenso verfuhren, erhielten wir nach sechsstündigem Erhitzen des vermeintlichen Chlorderivates mit Pyridin das unveränderte, ganz halogenfreie Carbinol zurück, offenbar hatte eine Einwirkung des Chlorwasserstoffs gar nicht stattgefunden.

7. Zu 25 g Phosphorpentachlorid, die mit niedrig siedendem Gasolin überschichtet waren, fügten wir tropfenweise 20 g des (Methyl-)Carbinols, wobei eine heftige Reaktion unter Salzsäure-

[1]) a. a. O.

[2]) Klages und Sautter, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1939 (1906).

Digitized by Google

entwicklung wahrgenommen werden konnte. Nachdem zum Schlusse noch etwas auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurde durch Schütteln mit Eiswasser, dann mit Natriumbicarbonat unverändertes Pentachlorid und Oxychlorid zersetzt. Das Reaktionsprodukt destillierte nicht konstant, doch scheint der Siedepunkt des Chlorides bei 127—129° unter 14 mm zu liegen.

Wir fanden schließlich das Verfahren, nach welchem in allen Fällen im Laufe dieser Arbeit die Umwandlung der Carbinole in die Kohlenwasserstoffe mit gutem Erfolge durchgeführt werden konnte; es beruht darauf, daß die Alkohole durch Erwärmen mit Phosphortribromid in die Monobromide verwandelt wurden und aus diesen durch Kochen mit Pyridin, besser mit Natriumalkoholat, Bromwasserstoff abgespalten wurde. In den meisten Fällen nahmen wir dabei auf ein Mol. Carbinol ein Mol. Phosphorbromür und erwärmten mehrere Stunden auf 100—105° im Ölbade.

Zu 80 g Phosphortribromid läßt man langsam 50 g des Dimethylnonenols zutropfen, die Mischung erwärmt sich ziemlich stark, es entweicht etwas Bromwasserstoff, und phosphorige Säure scheidet sich als rote gelatinöse Masse ab. Nach zweistündigem Erwärmen auf 102° läßt man erkalten, gießt auf Eis, nimmt das sich abscheidende schwere Öl in Äther auf und befreit diesen durch vorsichtiges Waschen mit Kaliumbicarbonatlösung unter Eiskühlung von unverändertem Phosphorbromür. Man trocknet über geschmolzenem Magnesiumsulfat. Das nach dem Abdestillieren des Athers zurückbleibende rohe Bromid wog 65 g, was einer Ausbeute von 95 Proz. der Theorie entspricht. Der Siedepunkt dieser Verbindung liegt unter 9 mm Druck bei 110—112°, doch zersetzt sie sich beim Destillieren etwas unter Bromwasserstoffentwicklung, so daß wir von dem — jedenfalls schon ziemlich reinen — Rohprodukte für die weiteren Versuche ausgingen. 65 g Bromid wurden mit einer Lösung von 18 g Natrium (3 Atome) in 250 ccm Sprit auf dem Babotrichter während 2 Stunden im leichten Sieden erhalten, wobei eine starke Abscheidung von Bromnatrium

Digitized by Google

stattfand. Der Kohlenwasserstoff wurde dann mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat ausgeäthert, der Äther mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die reine Verbindung destilliert unter 9 mm Druck bei 61—62°, enthält sie noch Spuren von Halogen, so kann man sie davon leicht befreien, indem man sie einmal über etwas metallischem Natrium übersiedet.[1])

0,2124 g gaben 0,6764 CO_2 und 0,2532 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{20}$	Gef.
C	86,76	86,85
H	13,24	13,33

Farbloses, leichtbewegliches Öl von angenehmem Geruche und bitterem Geschmacke, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, ausgenommen in Alkohol, von dem es nicht in jedem Verhältnisse aufgenommen wird.

$d_4^{20} = 0{,}7730$.

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\sqrt[3]{V}$ [2])
α	− 6,28°	− 8,00°	− 9,50°	−12,50°		
$[\alpha]_{20}$	− 8,12	−10,37	−12,29	−16,17	2,00	5,66
$[M]_{20}$	−12,36	−16,15	−18,50	−24,60		

Oxydativer Abbau des Dimethylnonadiens.

Der Kohlenwasserstoff wurde genau so ozonisiert, wie später bei der Bestimmung der Konstitution des *Dimethyldecadiens* erläutert werden wird. Als Lösungsmittel diente Eisessig, die nach der Zersetzung der Ozonide aus 50 g des Körpers nicht flüchtigen sauren Bestandteile wurden unter 9 mm destilliert. Dabei wurden zwei Fraktionen erhalten: 1. 170—190° = 7 g,

[1]) Dies Verfahren führte auch bei allen anderen Kohlenwasserstoffen zum Ziele.

[2]) Dieser Ausdruck bedeutet:

$$\sqrt[3]{([\alpha]_F - [\alpha]_C)([\alpha]_F - [\alpha]_D)([\alpha]_F - [\alpha]_E)},$$

also das geometrische Mittel aus den Dispersionen.

Digitized by Google

2. 190—220° = 3,5 g (Rückstand viel Harz). Die erste Fraktion wurde mit 3 g Semicarbazid-Chlorhydrat in die Semicarbazonsäure verwandelt (sie unten), sie fiel zunächst als Öl aus, schied sich aber aus Methylalkohol in Krystallen ab. Zur Reinigung wurde abwechselnd bis zum konstanten Schmelzpunkt aus Wasser oder verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, es konnten auf diese Weise weiße, spitze Nadeln erhalten werden, die bei 129—130° schmolzen, die Analyse stimmte auf die Formel des Semicarbazons der α-Methyl-δ-acetylvaleriansäure.

0,1326 g gaben 0,2446 CO_2 und 0,0951 H_2O.
0,0919 g „ 16,5 ccm Stickgas bei 21° und 741 mm Druck.
0,0718 g „ 12,6 ccm „ „ 21° „ 746 mm „ .

	Ber. für $C_9H_{17}O_3N_3$	Gef.	
C	50,20	50,31	
H	7,96	8,02	
N	19,54	19,41	19,50

Die Fraktion von 194—220° wurde beim Stehen in der Kälte allmählich größtenteils fest. Auf Ton gestrichen und später mehrere Male aus Benzol umkrystallisiert, bildete der Körper durchsichtige, klare, glänzende, harte Krystalle, deren Schmelzp. bei 78—80° lag. Da dieser Schmelzpunkt dem gewöhnlich für *α-Methylglutarsäure* angegebenen entspricht (77—78°), so verglichen wir unseren Körper mit ganz reiner, nach Krekeler und Tollens[1]) dargestellter und aus Benzol umkrystallisierter α-Methylglutarsäure. Diese zeigte den Schmelzp. 78—79°, der Mischschmelzpunkt indessen mit der von uns erhaltenen Säure lag bei 73—77°, zeigte also eine kleine Erniedrigung. Wir nehmen deswegen an, daß die bei der Oxydation des Dimethylnonadiens gewonnene α-Methylglutarsäure noch mit einer kleinen Menge einer anderen Säure vermischt ist, wahrschein-

[1]) Krekeler und Tollens, Ber. d. d. chem. Ges. 19, 3269 (1886). Das Präparat wurde von Hrn. Dr. Tomi freundlichst uns dargestellt.

Digitized by Google

lich mit β-Methyladipinsäure, deren Schmelzpunkt bei 85—86° liegt. Der Mischschmelzpunkt mit dieser Säure wurde viel tiefer, bei 58—64° gefunden.

2,6-Dimethyldecen-2-ol-8,

$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_3 .$$

Diese Verbindung wurde schon von Grignard[1]) und später von Austerwell und Cochin[2]) beschrieben. Zu einem aus 12 g Magnesiumspänen, 150 ccm Äther und 45 g Brommethyl bereiteten Salze läßt man, anfangs unter Eiskühlung, langsam 60 g Citronellal hinzutropfen, wobei beständig gerührt wird. Nach 2 Stunden wird mit eiskalter Salmiaklösung zersetzt. Der Alkohol, der in einer Ausbeute von 95 Proz. der Theorie erhalten wird, siedet unter 10 mm Druck bei 114—115°.

2,6-Dimethyl-2,8-decadien,

$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH{=}CH.CH_3 .$$

30 g Phosphortribromid und 20 g Carbinol, man erwärmt nach dem Zusammenbringen 3—4 Stunden auf 100—103°. Das Bromid zeigt unter 10 mm Druck den Siedepunkt 122—124°, destilliert aber nicht ganz unzersetzt. Die Ausbeute beträgt 70—75 Proz. der Theorie.

50 g Bromid (nicht destilliert) wurden mit einer Lösung von 15 g Natrium (3 Atomen) in 200 ccm Alkohol 5 Stunden gekocht. Weitere Verarbeitung wie oben angegeben. Der reine Kohlenwasserstoff zeigt bei 9 mm Druck den Siedep. 81—82°, die Ausbeute beträgt 80 bis 85 Proz. der Theorie. Die Bromwasserstoffabspaltung mit Pyridin lieferte weniger gute Resultate, noch weniger befriedigend wirkt alkoholisches Kali. Der Körper ist ein dünnflüssiges Öl von schwachem süßlichen Geruche, wie das Methylderivat in Alkohol nicht in jedem Verhältnis löslich.

---

[1]) Grignard, Annales de l'Université de Lyon **1901**, 94.

[2]) Austerwell und Cochin, Compt. rend. **150**, 1695 (1910).

Digitized by Google

0,1582 g gaben 0,5026 CO_2 und 0,1895 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{22}$	Gef.
C	86,66	86,63
H	13,34	13,40

$d_4^{20} = 0{,}7813$.

Polarisation: $\alpha_D = -5{,}17°$. $[\alpha]_D^{20} = -6{,}64°$. $[M]_D^{20} = -11{,}03$.

Konstitutionsbestimmung vermittelst Permanganat- und Ozonoxydation.

Mit *Permanganat.* 20 g des Kohlenwasserstoffes wurden in einer 5 Literflasche unter Eiskühlung mit Kaliumpermanganatlösung geschüttelt, das Oxydationsmittel wurde zuerst in 2 prozentiger, später in 4 prozentiger Lösung angewendet, im ganzen wurden 100 g Permanganat = 8 At. Sauerstoff verbraucht, die Operation dauerte 9—10 Stunden. Nach Zugabe von einigen Tropfen Natriumbisulfit wurde auf dem Wasserbade erwärmt, dann vom Braunstein abgesogen und das Filtrat samt den Waschwässern nach dem Neutralisieren auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde mit Äther im Extraktionsapparate extrahiert. Das so erhaltene gelbe, dicke, saure Öl unterwarfen wir der Destillation unter vermindertem Drucke, nachdem die Versuche, direkt mit Hilfe eines Kupfersalzes eine krystallisierende Säure herauszubekommen, erfolglos geblieben waren. Unter 12,5 mm destillierte die Substanz von 167—197°. Mit Semicarbazid konnte daraus in sehr kleiner Menge ein in feinen, weißen Nadeln krystallisierendes Semicarbazon vom Schmelzp. 199° gewonnen werden.

Die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig gab kein positives Resultat.

Oxydation mit Ozon. Durch eine Lösung von 10 g des Kohlenwasserstoffes in dem doppelten Volumen Eisessig leitete man während 10 Stunden einen Strom von 6—8 prozentigem, ungereinigten Ozon, nach dieser Zeit wird von einer Probe der Mischung kein Brom mehr

Digitized by Google

entfärbt. Man erwärmt dann mit dem gleichen Volumen Wasser auf dem Wasserbade, bis die Zersetzung des Ozonids beendigt ist und treibt Essigsäure und wasserdampfflüchtige Produkte mit Wasserdampf über. Es sei hier bemerkt, daß die Ozonisation auch in Tetrachlorkohlenstoff versucht wurde.

In einem Falle destillierten wir nach beendigter Oxydation das Lösungsmittel vorsichtig im Vakuum ab, im Kühlerrohr bildeten sich massenhaft schöne, weiße Krystalle von *Acetonsuperoxyd* (wie solche schon von Harries bei der Ozonoxydation von Citronellal beobachtet wurden), es erfolgte jedoch plötzlich eine heftige Explosion des Kolbeninhalts unter starkem Knall, Feuer- und Rußentwicklung.

Wir behandelten im ganzen 50 g des Kohlenwasserstoffes in Eisessiglösung mit Ozon, die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Anteile nahmen wir in Äther auf und erhielten nach dem Verjagen des Lösungsmittels ein dickes, braunes Öl, das nun unter vermindertem Drucke destilliert wurde. Wir erhielten folgende Fraktionen: (unter 10 mm Druck) 168—190°: 6,8 g; 195—209°: 4,5 g; 209—220°: 3 g. Die erste Fraktion lösten wir in überschüssiger Soda auf, filtrierten von unlöslichen Harzen ab und versetzten mit 5 g Semicarbazidchlorhydrat, die Mischung blieb alkalisch. Nach 24 Stunden fällt Salzsäure ein dickes, weißes Öl, man rührt es mehrmals mit Eiswasser durch, läßt es eine Zeitlang stehen und nimmt es dann in wenig Methylalkohol auf. Gibt man dann vorsichtig Wasser bis zur Trübung dazu, so fallen hübsche, weiße Nädelchen aus, die man zur weiteren Reinigung am besten aus heißem Wasser umkrystallisiert, sie zeigen dann den Schmelzp. 135—136°. Die zweite Fraktion wurde in derselben Weise mit Semicarbazid behandelt, beim Ansäuern erhielten wir in diesem Falle sogleich Krystalle, die mit denen aus der ersten Fraktion identisch waren. Die weißen Nadeln sind ziemlich schwer in kaltem Methyl- und Äthylalkohol löslich. Die Ana-

Digitized by Google

lyse stimmt auf die Formel des Semicarbazons einer *β-Methyl-ε-acetylcapronsäure.*

0,1850 g gaben 0,3550 CO_2 und 0,1428 H_2O.
0,1487 g „ 24,3 ccm Stickgas bei 18° und 741 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{19}N_3O_3$	Gef.
C	52,36	52,33
H	8,35	8,63
N	18,34	18,31

Die dritte Fraktion erstarrt zum größten Teile zu weißen Krystalldrusen. Nachdem sie auf Ton von anhängendem Öle befreit worden waren, wurde der Körper aus gleichen Teilen Benzol und Gasolin umkrystallisiert und in glänzenden, flachen Nadeln von dem gewöhnlich für *β-Methyladipinsäure* gefundenen Schmelzpunkt von 85—86° erhalten, der Mischschmelzpunkt mit dieser Säure (aus Pulegon bereitet) zeigte keine Erniedrigung. In einem anderen Falle wurde der hochsiedende Teil der oben erwähnten Fraktionen zunächst in das Kupfersalz verwandelt, die daraus gewonnene Säure zeigte einen etwas niedrigen Schmelzpunkt von 79—83°, der sich bei der kleinen Substanzmenge durch weiteres Umkrystallisieren nicht verbessern ließ, wir vermuten, daß in diesem Körper eine kleine Menge α-Methylglutarsäure enthalten ist. Die wasserdampfflüchtigen Anteile dieser Oxydation untersuchten wir nicht näher, schon Harries machte bei der Ozonisation des Citronellals die Beobachtung, daß mit den flüchtigen Oxydationsprodukten nichts anzufangen war. Die Mengen von Ketosäure und β-Methyladipinsäure verhalten sich ungefähr wie 2:1 zueinander.

2,6-Dimethylundecen-(2)-ol-(8),

$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_3\ .$$

Zu Propylmagnesiumbromid, bereitet aus 5 g Magnesium, 150 ccm Äther und 25 g n-Propylbromid, ließ man 28 g Citronellal hinzutropfen. Die Zersetzung wurde mit Salmiaklösung ausgeführt. Das neue Carbinol besitzt den Siedep. 124° unter 9 mm Druck, der Körper, der

Digitized by Google

quantitativ entsteht, bildet ein farbloses, angenehm riechendes Öl.

0,1567 g gaben 0,4520 CO_2 und 0,1866 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{26}O$	Gef.
C	78,53	78,66
H	13,22	13,20

2,6-Dimethylundecadien-2,8,

$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH{=}CH.CH_2.CH_3 .$$

40 g des sekundären Alkohols läßt man auf 65 g Phosphorbromür einwirken, worauf man noch $2\,^1/_2$ Stunden auf 100° erwärmt. Man erhält 48 g rohes Bromid. Zur Bromwasserstoffabspaltung kocht man mit einer Lösung von 12 g Natrium in Alkohol und treibt mit Wasserdampf über. Das auf solche Weise erhaltene *Dimethylundecadien* ist ein farbloses, klares, dünnflüssiges Öl von nur ganz schwachem Geruche. Sein Siedepunkt liegt unter einem Drucke von 8 mm bei 90—91°.

0,1706 g gaben 0,5417 CO_2 und 0,2075 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{24}$	Gef.
C	86,57	86,60
H	13,43	13,60

$d^{20}_4 = 0{,}7873$.

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\sqrt[3]{V}$
α	− 4,08°	− 5,22°	− 6,24°	− 8,24°		
$[\alpha]^{20}$	− 5,22	− 6,68	− 7,98	− 10,55	2,02	3,76
$[M]^{20}$	− 9,40	− 12,03	− 14,38	− 19,01		

Refraktion: $n_\alpha = 1{,}44614$. $n_D = 1{,}44903$. $n_\beta = 1{,}45602$. $n_\gamma = 1{,}46215$.

M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
61,29	60,95	62,10	62,77	1,14	1,82	Berechnet
61,87	61,52	62,70	63,42	1,18	1,90	Gefunden
0,58	0,57	0,60	0,65	0,04	0,08	ME
0,25	0,24	0,26	0,28	+ 3 %	+ 4 %	ΣE

Digitized by Google

2,6-Dimethylundecadien-2,10-ol-8,

$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH(OH).CH_2.CH{=}CH_2$$

Eine Mischung von 50 g Citronellal mit 65 g frisch destilliertem Allylbromid (gleich $1^1/_2$ Mol., ein großer Überschuß Allylbromid ist notwendig) läßt man auf 13 g Magnesium, suspendiert in 250 ccm Äther, langsam eintropfen unter beständigem Rühren. Nach beendigter Reaktion läßt man noch einige Stunden stehen und zersetzt dann mit eiskalter Salmiaklösung, das Rohprodukt riecht noch sehr stark nach Diallyl, dessen Bildung nie ganz zu umgehen ist. Das reine Carbinol kocht unter 10 mm Druck bei 123—124°, es ist ein ziemlich dickflüssiges Öl von schwachem Rosengeruche.

0,2000 g gaben 0,5835 CO_2 und 0,2214 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{24}O$	Gef.
C	79,54	79,57
H	12,33	12,38

2,6-Dimethylundecatrien-2,8,10,

$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH{=}CH.CH{=}CH_2$$

50 g des oben beschriebenen Carbinols werden in üblicher Weise mit 75 g Phosphortribromid behandelt, es wird 3 Stunden auf 100° erwärmt. Zur Abspaltung des Bromwasserstoffs wird 3 Stunden mit einer Auflösung von 3 Atomen Natrium in Alkohol gekocht, beim Übertreiben des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf bleibt viel Harz zurück.

Zur Reinigung wurde der Kohlenwasserstoff einige Male im Willstätter-Kolben unter vermindertem Drucke destilliert, die reine Substanz siedet bei 94—95° unter 8 mm Druck. Sie ist ein wasserklares, leichtbewegliches Öl von süßem Geruche und bitterem Geschmacke. Beim Stehen an der Luft verharzt der Körper rasch. Die Ausbeute beträgt im Maximum 65 Proz. der Theorie.

Digitized by Google

0,1533 g gaben 0,4927 CO_2 und 0,1706 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{22}$	Gef.
C	87,56	87,65
H	12,44	12,45

$d_4^{20} = 0,8005$.

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\sqrt[3]{V}$
α_{20}	− 6,30°	− 8,10°	− 9,88°	− 13,54°		
$[\alpha]_{20}$	− 7,87	− 10,12	− 12,34	− 16,92	2,14	6,56
$[M]_{20}$	− 14,02	− 18,03	− 21,99	− 30,15		

Refraktionen n_{20}	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
$n_\alpha = 1,46887$	60,45	60,83	61,69	62,42	1,23	1,96	Ber.
$n_D = 1,47261$	61,98	62,40	63,47	64,40	1,49	2,42	Gef.
$n_\beta = 1,48216$	1,53	1,57	1,78	1,98	0,26	0,46	ME.
$n_\gamma = 1,49040$	0,85	0,88	0,99	1,11	+21%	+23%	ΣE.

Bei den ersten Versuchen zur Darstellung des Dimethylundecandienols wurde nur ein kleiner Überschuß von Allylbromid angewendet, auf 25 g Citronellal 20 g Allylbromid in 100 ccm Äther. Beim Durchfraktionieren des Reaktionsproduktes erhielten wir zwei Fraktionen, die erste, deren Menge ungefähr $^2/_3$ der Gesamtausbeute betrug, bestand aus einem unter 9 mm Druck bei 86 bis 88° übergehenden Öle, das einen intensiven Pfefferminzgeruch besaß, der zweite Teil war das bei 123—124° (9 mm) siedende Carbinol. Da der Körper aus der ersten Fraktion den Kochpunkt des Citronellals besaß, so wurde er zuerst mit Semicarbazid behandelt, um möglicherweise vorhandenen Aldehyd zu entfernen, doch konnte mit Sicherheit kein Semicarbazon isoliert werden. Eine Analyse des fraglichen Körpers stimmte ziemlich gut auf die Zusammensetzung des *Isopulegols*. Diese Verbindung lag in der Tat vor, denn beim Schütteln mit Bichromat und Schwefelsäure wurde ein Öl gewonnen, welches, in üblicher Weise mit Semicarbazid und Kaliumacetat behandelt, sogleich einen Krystallbrei lieferte; der Körper ergab nach dem Umkrystallisieren aus sehr verdünntem

Digitized by Google

Alkohol schöne asbestglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 173° des *α-Isopulegonsemicarbazons.* Die Entstehung des Isopulegols bei dieser Synthese ist wahrscheinlich so zu erklären: ein ziemlich großer Teil des Allylbromids wird durch Magnesium in Diallyl verwandelt, so daß, wenn kein bedeutender Überschuß von Allylbromid vorlag, viel unverändertes Citronellal übrig blieb. Unter dem Einflusse des Magnesiumbromides, denn ein anderer Katalysator lag nicht vor, wurde dieses darauf zu Isopulegol invertiert. Wie gleich gezeigt werden soll, entsteht noch bei einer zweiten Synthese bei der des Cyclohexanderivats, Isopulegol als Nebenprodukt.

2,6-Dimethylocten-2-ol-8-cyclohexan-8,

$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH(OH).C_6H_{11}$$

8,5 g Magnesium unter 180 ccm Äther werden mit 50 g Cyclohexylbromid in Reaktion gebracht, zu diesem Salze läßt man langsam 35 g Citronellal tropfen; vom Bromid muß ein beträchtlicher Überschuß genommen werden, weil die Bildung des Cyclohexylmagnesiumbromides auch bei ganz vorsichtigem Arbeiten nie quantitativ verläuft (als Nebenprodukte entstehen vermutlich Cyclohexan und Decahydrodiphenyl). Das neue Carbinol siedet unter 10 mm Druck bei 166—167°, es ist ein dickflüssiges farbloses und geruchloses Öl. Die Ausbeute beträgt 35—40 g.

0,2011 g gaben 0,5942 CO_2 und 0,2249 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{30}O$	Gef.
C	80,56	80,58
H	12,69	12,51

Aus dem Vorlaufe konnten nicht unbeträchtliche Mengen von fast ganz reinem Isopulegol herausfraktioniert werden, es wurde wie oben beschrieben identifiziert.

Digitized by Google

2,6-Dimethyloctadien-2,8-(2,7)-cyclohexan-8,

$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH{=}C_6H_{10}$$

$$\left(\text{oder} \ldots \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH{=}CH.C_6H_{11}\right).$$

Der sekundäre Alkohol wird in das Bromid übergeführt, indem man 50 g mit 60 g Phosphortribromid zusammenbringt und dann noch 3 Stunden auf 100° erwärmt. Die Ausbeute an nicht destilliertem Bromwasserstoffester beträgt 59—60 g.

Die Abspaltung des Halogenwasserstoffs wurde hier vorteilhaft durch Erhitzen mit Pyridin durchgeführt, indem das Bromderivat mit der gleichen Gewichtsmenge Pyridin zum Kochen erhitzt wurde. Man beobachtet bald nach dem Anheizen eine heftige Reaktion, so daß man den Brenner für kurze Zeit entfernen muß, dann kocht man noch 5 Stunden am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten scheidet sich viel bromwasserstoffsaures Pyridin aus. Da der Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf nicht mehr leicht übergeht, so wurde mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure sauer gemacht und mit Äther extrahiert, der Äther mußte noch einige Male mit Salzsäure durchgeschüttelt werden, zum Schlusse noch mit Sodalösung. Der neue Kohlenwasserstoff ist ein farbloses, leichtbewegliches, geruch- und geschmackloses Öl, das unter 9 mm Druck bei 142—143° kocht. Die Ausbeute beträgt 38 g.

0,1886 g gaben 0,5984 CO_2 und 0,2145 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{28}$	Gef.
C	87,19	87,07
H	12,81	12,72

$d_4^{20} = 0{,}8468.$

Polarisation	C	D	E
α_{20}	− 4,26°	− 5,42	− 6,48
$[\alpha]_{20}$	− 5,03	− 6,40	− 7,65
$[M]_{20}$	− 11,08	− 14,10	− 16,85

Digitized by Google

Bestimmung der Konstitution.

Der Kohlenwasserstoff wurde in Portionen von 10 g, gelöst in der $2^1/_2$fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff, ozonisiert, nach 8—9 Stunden schied sich das Ozonid als gallertartige Masse aus. Beim Eingießen in Wasser findet schon in der Kälte Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung statt, durch 4stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Reaktion zu Ende geführt. Die flüchtigen Teile der Oxydationsprodukte nebst dem Tetrachlorkohlenstoff werden mit Wasserdampf übergetrieben, im Destillierkolben bleibt ein gelbes, zähes Öl zurück. Man macht dieses mit Natronlauge genau neutral, wobei fast alles in Lösung geht, filtriert von etwas Harz ab und dampft auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum ein. Das nach dem Ansäuern und Ausziehen mit Äther erhaltene Säuregemenge wurde nun unter vermindertem Drucke fraktioniert, wobei (aus 50 g Kohlenwasserstoff) folgende Destillate gewonnen wurden: 1. 115—135° = 5 g, 2. 145—180° = 6 g, 3. 185 bis 220° = 8—9 g. Als Rückstand blieb viel Harz. Fraktion 3 erstarrte bald fast vollständig, die Krystalle wurden zuerst durch Abnutschen von anhaftendem Öle befreit, dann auf Ton gestrichen. Sie wurden zuerst aus einem Gemische von einem Teile Alkohol und 5 Tln. Benzol, dann aus Wasser umkrystallisiert, auf solche Weise wurden weiße, zu Federfahnen vereinigte, feine Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 148—149° lag.

0,1070 g gaben 0,1935 CO_2 und 0,0651 H_2O.

	Ber. für $C_6H_{10}O_4$	Gef.
C	49,31	49,32
H	6,92	6,81

Eigenschaften und Analyse beweisen, daß hier Adipinsäure vorlag. Überdies konnte der Körper in die bekannten, himmelblauen Krystalle des krystallwasserhaltigen Kupfersalzes verwandelt werden.

Fraktion 2 wurde mit dem von den Adipinsäurekrystallen abgesogenen Öle vereinigt und in Sodalösung mit

Digitized by Google

Semicarbazid behandelt. Es konnte jedoch nur eine winzige Menge eines Semicarbazons gewonnen werden, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem es in der Kälte schwer löslich war, feine weiße Nadeln vom Schmelzp. 199—200° bildete. Es war leider zu wenig zur Analyse, doch möge hier darauf hingewiesen sein, daß bei der Oxydation des Dimethyldecadiens mit Permanganat eine Spur desselben Semicarbazones entstand.

Das mit Wasserdampf erhaltene Destillat wurde kräftig mit Soda durchgeschüttelt, die alkalische Lösung vom Tetrachlorkohlenstoff getrennt (die letzten Reste mußten mit Wasserdampf abgeblasen werden) angesäuert und mit Äther extrahiert. Wir erhielten daraus 2 g einer von 116—128° unter 9 mm übergehenden, stark nach Valeriansäure riechenden Flüssigkeit. Sie wurde mit der *Fraktion 1* (siehe oben) vereinigt, genau mit Ammoniak neutralisiert und mit Chlorcalciumlösung erwärmt. Nach einigem Stehen in der Kälte krystallisierte daraus das *Calciumsalz* der *Hexahydrobenzoesäure* in vierseitig zugespitzten Prismen. Zur Reinigung wurde es aus Wasser umkrystallisiert. Nach Bucherer[1]) enthält auf solche Weise gewonnenes Salz 5 Mol. Krystallwasser.

0,7354 g verloren, bei 110° getrocknet, 0,1713 H_2O.

	Ber. für $(C_7H_{11}O_2)_2Ca.5H_2O$	Gef.
H_2O	23,44	23,30

0,5613 g der wasserfreien Substanz gaben 0,1069 CaO.

	Ber. für $(C_7H_{11}O_2)_2Ca$	Gef.
CaO	19,08	19,04

Wie in dem theoretischen Teile hervorgehoben, mußte die Entstehung der Adipinsäure experimentell aufgeklärt werden, denn diese Säure konnte nur so sich gebildet haben, daß der Cyclohexanrest mit einer semicyclischen Doppelbindung zuerst zum *Cyclohexanon* und dieses sodann zur Adipinsäure oxydiert wurde. Es gelingt in der Tat leicht, Cyclohexanon mittelst Ozon in jene Säure zu verwandeln.

[1]) Bucherer, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1231, 2829 (1894).

Digitized by Google

20 g Cyclohexanon wurden in zwei Portionen in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, unter Eiskühlung 8 Stunden ozonisiert, das Ozonid schied sich teils als weißes Pulver, teils als kompakte, weiße Masse aus, fest an den Wandungen des Gefäßes haftend. Es zersetzte sich in Berührung mit Wasser schon in der Kälte, zur Beendigung der Reaktion wurde noch 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die stark saure wäßrige Flüssigkeit wurde mit Natronlauge neutralisiert und durch Einleiten von Wasserdampf von Tetrachlorkohlenstoff befreit. Die auf ein kleines Volumen eingeengte Salzlösung versetzte man mit Mineralsäure und extrahierte zehnmal mit Äther. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine Krystallmasse, die stark nach höheren Fettsäuren roch, sie wurde zuerst auf Ton gestrichen, sodann aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Die *Adipinsäure* konnte in schönen kompakten Krystallen (weiße Nadeln) vom Schmelzp. 148—149° erhalten werden, die Ausbeute betrug 12,5 g.

2,6-Dimethylocten-2-ol-8-benzol-8,[1])

$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH(OH).C_6H_5$$

Zu einer Grignardlösung von 31,4 g Brombenzol und 4,9 g Magnesium läßt man 25 g Citronellal (statt berechnet 30,8 g) tropfen, nach beendigter Reaktion erwärmt man 15 Minuten auf dem Wasserbade. Es werden 25 g Carbinol erhalten vom Siedep. 172° unter 9 mm Druck.

2,6-Dimethyloctadien-2,7-benzol-8,

$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH{=}CH.C_6H_5$$

50 g Carbinol werden mit 60 g Phosphortribromid in der schon mehrfach beschriebenen Weise in Reaktion

[1]) Klages und Sautter, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1939 (1906).

Digitized by Google

gebracht. Das rohe Bromid, ein sirupdickes, gelbes Öl (Ausbeute 56 g), wurde 3 Stunden mit einer Lösung von 10 g Natrium in 150 g Alkohol gekocht. Darauf verdünnte man mit Wasser, nahm den ausgefällten Körper in Äther auf und schüttelte den Extrakt mehrmals mit Wasser durch, getrocknet wurde über Magnesiumsulfat. Man erhielt den Kohlenwasserstoff in einer Ausbeute von 32 g, er war vollständig halogenfrei. Klages und Sautter[1]) geben für die Verbindung den Siedep. 152° unter 9,5 mm Druck an. Die von uns erhaltene Substanz destillierte aber zwischen 135—154°, und genau das gleiche Gemisch erhielten wir auch, als wir zur Abspaltung des Bromwasserstoffs Pyridin verwandten. Durch systematisches Fraktionieren in einem Claisenkolben, dessen eines Rohr mit Glasperlen angefüllt war, gelang es nach mehr als 20 Destillationen das Gemenge in zwei Kohlenwasserstoffe zu zerlegen, der eine zeigte unter 9 mm Druck den Siedep. 131—132°, der zweite kochte unter demselben Drucke bei 151—152°.

Der höher siedende Anteil ist identisch mit dem von Klages und Sautter beschriebenen Körper, dem *Dimethyloctadienbenzol.* Er ist ein farbloses, geruchloses, mäßig dünnflüssiges Öl von undeutlichem Geschmacke.

0,1198 g gaben 0,3945 CO_2 und 0,1118 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{22}$	Gef.
C	89,67	89,81
H	10,37	10,44

$d_4^{20} = 0{,}8957$.

Polarisation[2])	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\sqrt[3]{V}$
α_{20}	− 43,06°	− 56,64°	− 69,28°	− 96,8°		
$[\alpha]_{20}$	− 48,07	− 63,24	− 77,35	− 108,10	2,2	43,05
$[M]_{20}$	− 103,0	− 135,4	− 165,7	− 213,5		

[1]) a. a. O.

[2]) Klages u. Sautter fanden $d_4^{17} = 0{,}8947$ und $[\alpha]_D^{17} = -65{,}11$. Wir stellten fest, daß schon Spuren von Chlor die Drehung dieses Kohlenwasserstoffes bedeutend erhöhen.

Digitized by Google

Die Refraktionsbestimmung konnte nur für die D-Linie[1]) ausgeführt werden:

$n_D^{20} = 1{,}52849.$ Ber. $M_D = 71{,}55$
Gef. $M_D = 73{,}68.$

$ME = 2{,}13.$ $\Sigma E = 0{,}99.$

Der zweite, niedriger siedende Körper, der unter 9 mm Druck bei 131—132° kocht, ist ebenfalls ein farb- und geruchloses Öl, dünnflüssiger als das eben behandelte Produkt.

0,1487 g gaben 0,4861 CO_2 und 0,1376 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{22}$	Gef.
C	89,63	89,70
H	10,37	10,41

$d_4^{20} = 0{,}9255.$

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\sqrt[3]{V}$
α_{20}	+ 17,32°	+ 22,66°	+ 27,56°	+ 35,80°		
$[\alpha]_{20}$	+ 18,71	+ 24,49	+ 29,77	+ 38,68	2,07	1,36
$[M]_{20}$	+ 40,60	+ 52,45	+ 63,76	+ 82,84		

Refraktionen bei 20°	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
$n_\alpha = 1{,}52154$	69,38	69,81	70,83	71,71	1,45	2,34	Ber.
$n_D = 1{,}52661$	70,52	71,10	72,20	73,22	1,68	2,70	Gef.
$n_\beta = 1{,}53643$	1,14	1,29	1,37	1,50	0,23	0,36	ME
$n_\gamma = 1{,}54547$	0,53	0,60	0,64	0,70	+16%	15,8%	ΣE

Klages und Sautter gelangten zu dem höher siedenden Kohlenwasserstoff (Dimethyloctadienbenzol), indem sie das aus Citronellal und Magnesiumphenylbromid dargestellte Carbinol mit Salzsäuregas sättigten und aus dem auf solche Weise erhaltenen Dichloride durch Kochen mit Pyridin Chlorwasserstoff abspalteten. Sie erwähnen nicht, daß bei dieser Operation ein zweiter Körper gebildet wird, sondern geben an, die Verbindung vom Siedep. 152° in einer Ausbeute von 92 Proz. der Theorie erhalten zu haben.

[1]) Die Wasserstofflinien lagern übereinander.

Digitized by Google

Da es uns natürlich interessierte, auch den auf diesem Wege gewonnenen Körper näher kennen zu lernen, so stellten wir das Dichlorid genau nach den Angaben der beiden Autoren dar und erhitzten es 5 Stunden mit derselben Gewichtsmenge trocknem Pyridin. Das Reaktionsprodukt zeigte indessen keinen scharfen Siedepunkt, sondern destillierte von 140—156° unter 8,5 mm Druck. Durch sehr sorgfältiges Fraktionieren gelang es, die Substanz in zwei Anteile zu zerlegen, $^1/_3$ kochte schließlich unter 9 mm bei 131—132°, es war der oben beschriebene „cyclische" Kohlenwasserstoff, der Rest erwies sich als sehr stark halogenhaltig. Er mußte zunächst mehrere Stunden mit Natriumalkoholatlösung erhitzt und schließlich noch über Natrium destilliert werden; solange er noch Chlor enthielt, besaß er eine bedeutende optische Drehung (etwa 74°). Der reine Körper zeigte dann die von uns angegebenen physikalischen Konstanten des *Dimethyloctadienbenzols*, aus welchem $^2/_3$ des Reaktionsproduktes bestanden.[1]) Auch nach dieser Methode erhält man also den niedrig siedenden, rechtsdrehenden Körper, der (siehe den theoretischen Teil) wahrscheinlich identisch ist mit jener Verbindung, die Klages und Sautter durch Erhitzen des Carbinols mit Oxalsäure darstellten.

2,6-Dimethylnonen-2-ol-8-benzol-9,

$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH(OH).CH_2.C_6H_5.$$

Bei der Darstellung von Benzylmagnesiumchlorid läßt es sich nach unseren Erfahrungen nie vollständig vermeiden, daß sich etwas Dibenzyl bildet, doch kann

[1]) Der Kohlenwasserstoff von Klages und Sautter besaß merkwürdigerweise fast genau die physikalischen Konstanten, die wir für den reinen Körper ermittelten. Wir können uns das nur so erklären, daß in diesem einen Falle zufälligerweise sowohl die Abspaltung des Chlorwasserstoffs sehr glatt erfolgte, als auch die Bildung des zweiten Körpers gar nicht eintrat oder wenigstens sehr zurückgedrängt wurde.

Digitized by Google

diese Nebenreaktion auf einen sehr kleinen Betrag zurückgedrängt werden, wenn man möglichst in der Kälte arbeitet. Auf 4,8 g Magnesium in 50 ccm Äther läßt man unter Eiskühlung 25 g frisch destilliertes Benzylchlorid einwirken, wobei eine blaugrüne Lösung entsteht. 25 g Citronellal läßt man ebenfalls unter Eiskühlung und beständigem Rühren hinzutropfen, die Reaktion ist sehr lebhaft.

Das Reaktionsprodukt besteht aus zwei Körpern, welche wegen der großen Unterschiede im Siedepunkte durch Fraktionieren unschwer getrennt werden können. Der erste destilliert unter 9 mm Druck bei 178—179°, er ist ein farb- und geruchloses, dickflüssiges Öl. Diese Verbindung ist das gesuchte Carbinol.

0,1504 g gaben 0,4572 CO_2 und 0,1456 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{26}O$	Gef.
C	82,86	82,91
H	10,64	10,83

Leider ist die Ausbeute an diesem Carbinole eine sehr schlechte, sie beträgt im besten Falle 20 Proz. der Theorie. Vergeblich suchten wir die Arbeitsmethode zu ändern, unter Anwendung von Benzylbromid wurde die Ausbeute noch schlechter, und dasselbe war der Fall, als wir die Ätherlösung von Benzylmagnesiumchlorid zum Citronellal tropfen oder ein Gemisch von Citronellal und Benzylchlorid auf Magnesium einwirken ließen. Bei der Destillation unter vermindertem Drucke wird auch stets im Zwischenraume von 150—170° eine Wasserabspaltung beobachtet, indem sich unter knatterndem Geräusche Wassertropfen ausscheiden, wobei eine gewisse Menge Kohlenwasserstoff entsteht. Es hatte aber keinen Zweck, diesen zu isolieren, da eine genaue Untersuchung zeigte, daß er immer mit etwas Dibenzyl verunreinigt war, das fast den gleichen Siedepunkt besitzt, dagegen war das Carbinol von dem Dibenzyl wegen der größeren Siedepunktsdifferenz vollkommen zu trennen.

Das Hauptprodukt der Reaktion ist ein zweiter

Digitized by Google

Körper, der unter 9 mm Druck bei 243—244° konstant übergeht als ein farbloses oder schwach gelbliches Öl von honigartiger Konsistenz.

0,1946 g gaben 0,6072 CO_2 und 0,1789 H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{34}O$	Gef.
C	85,13	85,10
H	10,13	10,28

Die Analyse zeigte, daß hier eine Anlagerung eines zweiten Moleküls Benzylmagnesiumchlorid an die Doppelbindung des Citronellals stattgefunden hatte:

$$(CH_3)_2C(CH_2.C_6H_5).CH_2.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH(OH).CH_2.C_6H_5$$

(siehe den theoretischen Teil). Eine nach der Gefrierpunktsmethode ausgeführte Bestimmung des Molekelgewichts ergab, daß der Körper monomolekular ist:

0,4066 g gaben in 9,6866 g Benzol 0,610° Erniedrigung.
0,2218 g „ „ 9,6866 g „ 0,320° „ .

	Ber. für $C_{24}H_{34}O$	Gef.	
Molgew.	338,2	350,0	364,8

Diese Verbindung entstand in einer Ausbeute von etwa 80 Proz. der Theorie, bildete also weitaus die Hauptmenge des Reaktionsproduktes.

2,6-Dimethylnonadien-2,8-benzol-9,

$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH{=}CH.C_6H_5.$$

Das Einwirkungsprodukt von 46 g Phosphorbromür auf 40 g Dimethylnonenolbenzol wurde $3^1/_2$ Stunden im Ölbade auf 100° erwärmt. Das so erhaltene Bromid kochte man 3—4 Stunden mit einer Lösung von 11 g Natrium in 200 ccm Alkohol. Der Kohlenwasserstoff destillierte nach wiederholtem Fraktionieren unter 9 mm Druck bei 159—160°. Er ist ein nicht mehr ganz leichtflüssiges, geruchloses Öl, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Alkohol, leicht in jedem Verhältnisse löslich. Ausbeute 20 g.

Digitized by Google

0,1574 g gaben 0,5154 CO_2 und 0,1506 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{24}$	Gef.
C	89,40	89,31
H	10,60	10,69

$d_4^{20} = 0{,}8894$.

Polarisation: $\alpha_D^{20} = -2{,}96°$, $[\alpha]_D^{20} = -3{,}33°$, $[M]_D^{20} = -7{,}60$.

Die nachfolgenden Refraktionsbestimmungen wurden mit drei Proben ausgeführt, die jedesmal neu dargestellt worden waren.

	M_α	M_D	M_β	M_γ [1])	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
I. $n_\alpha = 1{,}51360$, $n_D = 1{,}51770$, $n_\beta = 1{,}52960$	75,66	76,16	77,32	78,31	1,66	2,65	Ber.
	77,15	77,71	79,21	—	2,06	—	Gef.
II. $n_\alpha = 1{,}51335$, $n_D = 1{,}51760$, $n_\beta = 1{,}52942$	77,17	77,70	79,19	—	2,02	—	Gef.
III. $n_\alpha = 1{,}51326$, $n_\beta = 1{,}52915$, $n_\gamma = 1{,}53964$	77,15	—	79,15	80,46	2,00	3,31	Gef.
	1,50	1,54	1,86	2,19	0,36	0,66	ME
	0,65	0,67	0,81	0,95	+21,7%	25%	ΣE

2,6-Dimethyldecen-2-ol-8-benzol-10,

$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2.C_6H_5.$$

2,6 g Magnesium, 100 ccm Äther, 18,5 g Phenäthylbromid, dann 15 g Citronellal zu dem zuerst dargestellten Magnesiumsalze, Zersetzung mit Chlorammonium.

Das neue Carbinol, das in einer Ausbeute von 70 Proz. der Theorie entsteht, ist ein dickes, farb- und geruchloses Öl vom Siedep. 188—189° unter 9 mm.

[1]) Konnte nur bei einer Probe abgelesen werden und ist nicht ganz sicher.

Digitized by Google

0,1371 g gaben 0,4144 CO_2 und 0,1327 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{28}O$	Gef.
C	82,44	82,43
H	10,84	10,83

2,6-Dimethyldecadien-2,8-benzol-10,

$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH{=}CH.CH_2.C_6H_5\,.$$

Gibt man zu 40 g des oben beschriebenen Carbinols in kleinen Portionen 45 g Phosphortribromid, so ist keine nennenswerte Reaktion zu beobachten, auch beim Erwärmen der Mischung im Ölbade geht die Abscheidung der phosphorigen Säure nur langsam vor sich, so daß 5—6 Stunden auf 100° gehalten werden mußte. Die Zersetzung des Bromides erfolgte, wie üblich, mit Natriumalkoholat. Von dem neuen Kohlenwasserstoff konnten 31 g (= 85 Proz. der Theorie) erhalten werden, er siedet unter 9 mm Druck bei 163—164°; mäßig dünnflüssiges, farb- und geruchloses Öl, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

0,1499 g gaben 0,4904 CO_2 und 0,1452 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{26}$	Gef.
C	89,18	89,23
H	10,82	10,83

$d_4^{20} = 0{,}8852,\ 0{,}8751.$

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	$\sqrt[3]{V}$
α_{20}	− 4,02°	− 5,10°	− 6,06°	− 7,88°		
$[\alpha]_{20}$	− 4,54	− 5,76	− 6,84	− 8,90	1,96	2,42
$[M]_{20}$	−11,00	−13,95	−16,57	−21,55		

Refraktion	M_α	M_D	M_β	M_γ	$M_{\beta-\alpha}$	$M_{\gamma-\alpha}$	
$n_\alpha = 1{,}50375$	80,26	80,78	82,01	83,03	1,74	2,76	Ber.
$n_D = 1{,}50766$	80,97	81,56	82,86	84,02	1,89	3,04	Gef.
$n_\beta = 1{,}51768$	0,71	0,78	0,81	0,99	0,14	0,28	ME
$n_\gamma = 1{,}52629$	0,29	0,32	0,33	0,40	+ 8,0%	+ 10,0%	ΣE

Digitized by Google

Beweise für die chemische Isomerie der Allo- und Isozimtsäuren;

von *Hans Stobbe* und *Curt Schönburg*.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität zu Leipzig.]

(Eingelaufen am 22. November 1913.)

Seit geraumer Zeit sucht man die Frage zu entscheiden, ob

die Allozimtsäure (Liebermann) Schmelzp. 68°,
„ Isozimtsäure („) „ 58°,
„ „ (Erlenmeyer sen.) Schmelzp. 42°,

drei chemisch verschiedene, isomere Verbindungen seien, oder ob sie nur als drei Erscheinungsformen *einer einzigen chemischen Verbindung* $C_9H_8O_2$ zu gelten haben. Man hat durch eine lange Reihe von Messungen ermittelt, daß die drei Säuren außer den verschiedenen Schmelzpunkten auch ungleiche Krystallformen[1]), ungleiche Löslichkeiten[2]) und ungleiche Krystallisationsgeschwindigkeiten[3]) haben, daß dagegen die Lichtabsorption[4]) und die elektrische Leitfähigkeit[5]) ihrer Lösungen, ferner die Lichtrefraktion[6]) und die Löslichkeit[7]) ihrer Schmelzflüsse identisch sind. Da hiernach die drei Säuren in *fester* Form als verschieden, dagegen in *flüssiger* (gelöster oder geschmolzener) Form als gleich zu betrachten waren,

[1]) Nach Messungen von Haushofer, Fock, Söllner und Böggild.

[2]) Julius Meyer, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 977 (1911).

[3]) Julius Meyer, a. a. O. 982; Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2967 (1911).

[4]) Stobbe, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 504 (1910).

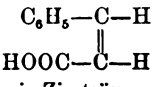
[5]) Ostwald, in den Abhandlungen von C. Liebermann, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 181 (1903); **23**, 516 (1890). Bjerrum, ebenda **43**, 571 (1910). J. Meyer, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 981 (1911).

[6]) Stobbe und Reuß, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2735 (1911).

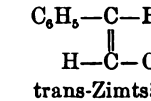
[7]) J. Meyer, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 978 (1911).

Digitized by Google

hatte man sie mit vollem Recht als drei Gattungen einer *trimorphen* Säure angesprochen. Diese in drei chemisch identischen Modifikationen auftretende Säure sei die cis-Zimtsäure, stereoisomer mit der gewöhnlichen trans-Zimtsäure (Schmelzp. 133°).



cis-Zimtsäure
(Schmelzp. 68° oder 58° oder 42°)



trans-Zimtsäure
(Schmelzp. 133°)

Mit dieser Schlußfolgerung standen in bestem Einklang die Werte der Verbrennungs[1])-, Erstarrungs-, Lösungs- und Umwandlungswärmen[2]), weiterhin auch die Mehrzahl der Erfahrungen Biilmanns und Liebermanns über die außergewöhnlich leicht erfolgenden Umlagerungen der drei Säuren. Nur einige vereinzelte Beobachtungen Liebermanns und Stobbes ließen sich mit der Annahme einer Trimorphie nicht unbedingt vereinbaren.

Durch Schmelzen der Allosäure (Schmelzp. 68°) entsteht die Isosäure (Schmelzp. 42°).[3]) Während dieser Vorgang nach Biilmann momentan verläuft und nur durch das „bloße Schmelzen" d. h. lediglich durch das Flüssigwerden der 68°-Säurekrystalle verursacht werde, macht Liebermann wiederholt auf eine „gewisse Trägheit" in der Umwandlung der geschmolzenen 68°-Säure zur 42°-Säure, also auf eine etwaige Zeitlichkeit des Vorgangs aufmerksam. Stobbe[4]) hält auf Grund der Erfahrungen, die er bei dem Studium der gleichfalls sehr umwandlungsfähigen m-Nitrobenzaldesoxybenzoine gesammelt hatte und wegen der zutage tretenden Ana-

[1]) W. A. Roth, Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 979 (1911), in der Abhandlung von J. Meyer; ferner Zeitschr. f. Elektrochem. 18, 99 (1912); Ber. d. d. chem. Ges. 46, 266 (1913).

[2]) J. Meyer, a. a. O. 979ff., vgl. auch W. A. Roth, a. a. O.

[3]) Wir bezeichnen im folgenden die drei Säuren gemäß einem Vorschlage Liebermanns [Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4660 (1909) Anm.] nach ihren Schmelzpunkten mit 68°-Säure, 58°-Säure und 42°-Säure.

[4]) Diese Annalen 374, 257 (1910).

Digitized by Google

logie dieser Ketone mit den Allo- und Isozimtsäuren *eine Isomerie der drei Säuren* nicht für ausgeschlossen. Er setzte seine früher begonnenen Versuche mit Fritz Reuß[1]) fort und konstatierte, daß die Schmelzflüsse der 42°- und 58°-Säure ausnahmslos zu 42°- und 58°-Säure erstarrten, daß hingegen der Schmelzfluß der 68°-Säure entweder 42°- oder 58°- oder 68°-Säure als Erstarrungsprodukt liefere. Hieraus gehe hervor, daß die *Verschiedenheit der krystallinen Säuren doch zuweilen in ihren Schmelzen erhalten bleibe* und daß also die Vorgeschichte der Schmelzen der drei Säuren doch von Einfluß auf die Natur der Erstarrungsprodukte sein könne. Das besage aber nichts anderes, als daß die Schmelzflüsse selbst nicht „unter allen Umständen und zu allen Zeiten" gleich zu sein brauchen und daß ihre bisher ermittelte Identität in Wirklichkeit nicht immer vorhanden sei. Stobbe nahm hiernach an, daß die drei Säuren nicht drei Gattungen einer trimorphen Zimtsäure seien, sondern daß *zwei chemisch verschiedene, isomere Säuren* vorlägen, die monomorphe Allozimtsäure (68°) und dimorphe Isozimtsäure (58° oder 42°).

Hiergegen wendet sich Julius Meyer[2]), der

aus	68°-Säure	58°-Säure	42°-Säure
320 68°-Säureschmelzflüssen	20 mal	18 mal	282 mal
320 58° „	12 „	6 „	302 „
300 42° „	8 „	2 „	290 „

erhalten hatte, also aus allen drei Schmelzflüssen immer auch die 68°-Säure. Er schloß daher: „Aus diesen Zahlen geht im Gegensatz zu den Stobbeschen Ergebnissen hervor, daß die Schmelzen der drei Säuren sich in bezug auf die spontane Krystallisation nicht verschieden verhalten, daß sie vielmehr auch in dieser Be-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2739 (1911).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 983 (1911); Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2968 (1911).

Digitized by Google

ziehung identisch sind. Die gesamten Beobachtungen lassen es demnach sicher erscheinen, daß die Stobbesche Annahme einer chemischen Isomerie zwischen 68°-Säure einerseits und 42°- und 58°-Säure andererseits unzutreffend und die Biilmannsche Annahme richtig ist, nach der wir es hier mit *drei polymorphen Modifikationen der cis-Zimtsäure* zu tun haben."

Zu einem ähnlichen Schluß wird auch Kruyt[1]) geführt. Er überträgt die von Tammann für das Gleichgewicht fest-flüssig entwickelte Theorie der spontanen Krystallisation auf das Gleichgewicht fest-fest, kritisiert hiernach die Stobbeschen Versuchsergebnisse und kommt zu dem Resultat, daß die Beziehungen der drei Säuren vorläufig *besser durch Polymorphie* (*Phasenisomerie*) als durch chemische Isomerie (Komponentenisomerie) erklärt werden könnten.

Erlenmeyer jun.[2]) bespricht eine Auswahl der bis Anfang 1911 bekannt gewordenen Versuchsergebnisse Erlenmeyers sen., Liebermanns und Biilmanns und folgert aus diesen und seinen eigenen Beobachtungen (im Gegensatz zu Liebermann und Biilmann) die *Isomerie* der drei Säuren.

Schließlich hat noch Hantzsch[3]) in einer Abhandlung über Methylphenylpikramide seine Ansicht geäußert. Er kritisiert die Biilmannschen Schlußfolgerungen und hält hiernach für nicht bewiesen, daß „die labilen Zimtsäuremodifikationen nur polymorph und nicht isomer sind."

Man sieht also, daß das gegenseitige Verhältnis der drei Säuren noch nicht einwandfrei erkannt ist. Hier nach Möglichkeit eine Entscheidung herbeizuführen und vor allen Dingen eine Erklärung zu finden für die voneinander abweichenden Versuchsergebnisse Meyers und Stobbes war der Zweck der vorliegenden Arbeit.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3108 (1911).
[2]) Biochemische Zeitschr. **34**, 306 (1911).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2009 (1911).

Digitized by Google

Sind die drei Säuren chemisch isomer, so mußte bewiesen werden,

1. daß ihre Schmelzen oder Lösungen untereinander verschieden sind,
2. daß ungleiche Gemische von Schmelzen oder Lösungen zweier Säuren hergestellt werden können, und
3. daß „*Gesetzmäßigkeiten*“ bei den Umwandlungen der drei Säuren obwalten.

Wir gliedern die Arbeit aus später einzusehenden Gründen in zwei Hauptteile.

I. Beziehungen der 68°-Säure zur 42°-Säure.
II. Beziehungen der 58°-Säure zur 68°- und zur 42°-Säure. —

Um nun aber die außergewöhnlichen Maßnahmen beim Hantieren mit den Krystallen dieser drei Stoffe zu schildern, geben wir vorweg einen kurzen Bericht über die Existenzbedingungen der drei *festen* Säuren, soweit sie bei Beginn unserer Arbeit bekannt waren.

Kurze Charakteristik der drei festen Säuren.

Nach Biilmann, Liebermann, Julius Meyer und Stobbe ist die Säure mit dem höchsten Schmelzpunkte die stabilste, die mit dem niedrigsten Schmelzpunkte die labilste, energiereichste Form.

Die drei Säuren sind in festem Zustande nicht anf die Dauer nebeneinander beständig. Jede der beiden metastabilen Säuren (42°- und 58°-) wandelt sich in kürzerer oder längerer Zeit bei Gegenwart der stabilen Säure (68°-) in diese um. Dieser Vorgang macht sich schon äußerlich durch ein Opakwerden und einen Zerfall der durchsichtigen, klaren Krystalle der 42°- und der 58°-Säure, ferner aber auch durch eine *plötzliche* Änderung des Schmelzpunkts bemerkbar. Meist werden nach Stobbe 42°-Säurekrystalle schneller als 58°-Säurekrystalle zerstört.

Digitized by Google

Aber auch *ohne Berührung mit makroskopischen Krystallen und ohne Hinzutreten unsichtbarer Krystallkeime* verwandeln sich die 42°- und die 58°-Säure im *festen* Zustande in die stabile 68°-Säure. Solche Umwandlungen werden nach Stobbe durch Temperatur*erniedrigung beschleunigt*. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist für 42°-Säure größer als für 58°-Säure, größer bei — 180° als bei — 80°. Wir haben diese Versuche wiederholt und gefunden, das sogar schon die Temperatur des Eis-Kochsalzgemisches eine *beschleunigte* Umwandlung 42°-Säure (fest) bzw. 58°-Säure (fest) → 68°-Säure (fest) hervorruft. Wir werden später hierauf ausführlich eingehen.

Aus allen diesen Tatsachen geht hervor, daß man die Krystalle der 42°- und der 58°-Säure vor allem zu schützen hat vor *tiefer Temperatur* und vor *Keimen der 68°-Säure*. Auch mechanische Einflüsse, wie Reiben, Berühren mit Spateln und eventuell auch intensives Licht sind auszuschalten, da hierdurch gar zu häufig *ungewollte Umwandlungen* der *festen* Säuren herbeigeführt worden sind.

Daß die *Lösungen* und *Schmelzen* der Säuren gegen Keime empfindlich sind und daß das Experimentieren mit diesen Flüssigkeiten ebenfalls ganz besondere Vorsichtsmaßregeln erfordert, ist durch die bisherigen Arbeiten nur zu bekannt, als daß es nochmals erörtert zu werden brauchte.

Kapitel I.

Beziehungen der 68°-Säure zur 42°-Säure.

Als Ausgangsmaterial für unsere Untersuchungen diente vornehmlich eine von Hrn. Professor Giesel in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellte *Allozimtsäure*, die in dem Laboratorium der Chininfabrik Braunschweig Buckler & Co. im Laufe der Jahre aus ursprünglich vorhandener 58°-Säure entstanden war;

Digitized by Google

außerdem noch einige Gramm einer nach Paal aus Phenylpropiolsäure hergestellten Allozimtsäure. Die Präparate schmolzen nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser und aus Petroläther (Siedep. 30—33°) bei 67,5—68°. Auf das Umkrystallisieren aus so niedrig siedendem Petroläther muß besonders Wert gelegt werden, da sich in den Petrolätherm utterlaugen Substanzen befanden, die durch Krystallisation aus Wasser allein nicht zu entfernen sind.

Die *Isozimtsäure* (*Schmelzp. 42°*) wurde erhalten beim Erstarren ihres Schmelzflusses, der seinerseits aus hocherhitzter Schmelze der 68°-Säure gewonnen worden war. Außer dieser „aus dem Schmelzfluß krystallisierten 42°-Säure" wurde für mehrere Versuche auch eine „aus Wasser krystallisierte Säure"[1]) verwandt.

1. Schmelzflußgemische der 68°-Säure und der 42°-Säure.

In letzter Zeit ist für Substanzen, die wegen ihrer leichten Umwandelbarkeit in fester Form und wegen der optischen Identität ihrer Lösungen polymorph zu sein schienen, mehrfach Isomerie bewiesen worden. Die bekanntesten Beispiele sind in chronologischer Anordnung die beiden Benzophenone und die p-Tolylphenylketone (Schaum)[2]), das Iso- und das Allo-m-nitrobenzaldesoxybenzoin (Stobbe)[3]) und die beiden Methylphenylpikramide (Hantzsch).[4]) Der Nachweis der Isomerie dieser Substanzenpaare gelang in allen drei Fällen unter anderem immer nach demselben Prinzipe durch Herstellung ungleicher Schmelzflußgemische.

Hantzsch erhielt aus den beiden festen Amiden A (Schmelzp. 108°) und B (Schmelzp. 128°) Gemische mit unscharfen Schmelzpunkten zwischen 108 und 128°.

---

[1]) Vgl. den Schluß des Abschnittes 6.

[2]) Chem.-Zeitung **34**, 417 (1910).

[3]) Diese Annalen **374**, 260 (1910).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1651 (1910); **44**, 2001 (1911); **45**, 360 (1912). Vgl. hierzu Biilmann, ebenda **44**, 834 u. 3152 (1911).

Digitized by Google

Stobbe beobachtete bei Gemischen seiner beiden festen Ketone, dem Isoketon B (Schmelzp. 86,5—87,5°) und dem Alloketon C (Schmelzp. 94,5—95,5°) zwar zuletzt immer den hohen Schmelzpunkt von C, aber doch ein vorheriges, bei etwa 84° beginnendes Sintern. Er schloß daraus, daß die Umwandlung B → C „zeitlich, mit einer unter gewissen Umständen meßbaren Geschwindigkeit" verläuft.

Schaum und Schaeling[1]) fanden, daß verschieden zusammengesetzte Gemische der *Schmelzflüsse* des metastabilen Benzophenons (Schmelzp. 27°) und des stabilen Ketons (Schmelzp. 48°) zu Krystallen erstarrten, die zwar annähernd den reinen Schmelzpunkt des einen oder des anderen Ketons zeigten, die aber trotzdem nicht chemisch identisch waren. Das Auskrystallisieren des stabilen und des metastabilen Ketons war nämlich nicht willkürlich, wie bei polymorphen Substanzen erwartet werden sollte. Es war mindestens 2,5 Proz. „stabiler Schmelzfluß" als Zusatz zum „metastabilen Schmelzfluß" notwendig, um „stabile Krystallisation" zu veranlassen. Weniger als der angegebene Prozentsatz bewirkte immer das Auftreten des metastabilen, mehr hingegen das des stabilen Ketons. Es ist hier also, ohne daß deutlich erkennbare Schmelzpunktsdepressionen oder Mischschmelzpunkte beobachtet wurden, dennoch die Ungleichheit der beiden Schmelzen und damit die Isomerie der beiden Ketone bewiesen worden.

Bei den cis-Zimtsäuren, wo eine noch größere gegenseitige Umwandlungsfähigkeit und besonders das Vorhandensein von drei Formen die Untersuchung erschwerte, konnten Schmelzpunktsdepressionen bei Gemischen der einzelnen *festen* Säuren nach der üblichen von uns eingehaltenen Bestimmungsmethode[2]) nicht beobachtet werden.

---

[1]) Karl Schaeling, Inaug.-Diss. Marburg 1910.

[2]) Langsames Erwärmen der in Capillarröhrchen eingeschlossenen Substanz in einem Bade, dessen Temperatur mit Hilfe eines in ganze Grade eingeteilten Thermometers bestimmt wurde.

Digitized by Google

Wir versuchten daher, ob die bei den Benzophenonen angewandte Methode auch hier zum Ziele führen würde. — Die auf die verschiedenste Art ausgeführten Versuche, Schmelzflußgemische durch Mischen von 68°-Säureschmelze und 42°-Säureschmelze herzustellen, führten zu keinem Ziele. Die Methode versagte deshalb, weil die 68°-Säure schon bei beginnendem Schmelzen, besonders bei kleinen Substanzmengen, mehr oder weniger vollständig in 42°-Säure verwandelt wird, und weil daher nie ein reiner 68°-Säureschmelzfluß oder ein Schmelzfluß von bekanntem Gehalt an 68°-Säure erhalten werden kann.

2. Die Lösungen der 68°-Säure und der 42°-Säure.

Liebermann und Trucksäß gewannen bei ihren ersten Versuchen durch Umkrystallisieren der 68°-Säure und der 42°-Säure aus Ligroin (Siedep. 30—50°) meist die gelöste Säure unverändert wieder. Als bald darauf Biilmann[1]) durch Umkrystallisieren der beiden Säuren aus Petroläther (Siedep. 60—70°) immer die 58°-Säure erhalten hatte, wiederholten Liebermann und Trucksäß[2]) ihre früheren Versuche unter etwas veränderten Bedingungen mit Petroläther (Siedep. 30—40°). Sie bekamen diesmal aus der 68°-Säure in überwiegender Menge 42°-Säure und schlossen hieraus auf die Präexistenz der 42°-Säure in der Lösung und somit auf die Polymorphie der cis-Zimtsäuren. Erlenmeyer jun.[3]) berichtet, daß die 68°-Säure aus kalten Lösungen oder durch gelindes Erwärmen mit der Hand unverändert umkrystallisiert werden kann.

Angesichts solcher Widersprüche schien es geboten, die Krystallisationen der 68°- und der 42°-Säure unter besonderen Bedingungen, jedenfalls aber unter völligem Ausschluß der in der Atmosphäre oder an den Gefäßwandungen haftenden Keime auszuführen, und ferner bei

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1440 (1909).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 411 (1910).
[3]) a. a. O. S. 346.

Digitized by Google

der Herstellung der Lösungen ein Schmelzen der 68°-Säure und somit eine Umwandlung in die 42°-Säure zu vermeiden. Da nun nach unseren ersten orientierenden Versuchen die 68°-Säure bei Gegenwart von Wasser oder Petroläther nicht etwa erst bei 68°, sondern schon bei 50—52° schmilzt, durfte man bei der Bereitung der Versuchslösungen oder auch beim Einengen der Lösungen niemals eine Temperatur von 50° erreichen. Wir haben daher immer nur Lösungen hergestellt, die für 30° gesättigt waren und die während des Lösungsvorganges nie über diese Temperatur erhitzt wurden. Es kamen also stets 68°-Säure*krystalle*, niemals die *Schmelze* der 68°-Säure zur Lösung.

Die Krystallisationen aus solchen Lösungen wurden nur in *geschlossenen* Gefäßen nach zwei verschiedenen Anordnungen ausgeführt.

Erste Versuchsanordnung.

68°-Säure in wäßriger Lösung. In 15 unten zugeschmolzenen Glasröhren — 20 cm lang, 1 cm Durchmesser — wurden je 10 ccm einer bei 30° gesättigten wäßrigen Lösung der 68°-Säure vorsichtig einfiltriert; die Röhren wurden darauf auch oben zugeschmolzen und 7 Stunden in drei verschiedenen Thermostaten geschüttelt; 5 Röhren bei einer Temperatur von 35°, 5 bei 55° und 5 bei 70°. Die Lösungen waren für Zimmertemperatur stark übersättigt; es schieden sich daher beim Abkühlen, nötigenfalls in Eiswasser, Krystalle ab. Um den Schmelzpunkt der Krystalle ohne vorheriges Öffnen des Rohres zu bestimmen, bringt man deren Hauptmenge durch Dekantieren und Heben des

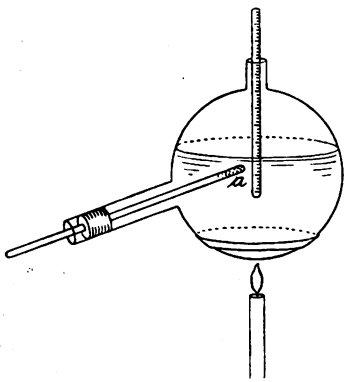


Fig. 1.

Digitized by Google

einen Endes des Rohres über das Flüssigkeitsniveau. Dann schiebt man diesen, die Krystalle enthaltenden Teil (*a*) des Rohres durch den, mit einem durchbohrten Kork verschlossenen Hals des nebenstehend abgebildeten Gefäßes (Fig. 1). Durch Erhitzen des darin befindlichen Wassers war der Schmelzpunkt der Krystalle zu ermitteln. Schmolzen sie nicht unterhalb 50°, so konnte keine 42°-Säure vorliegen. Nach dieser orientierenden Bestimmung wurde dann die Säure nach Öffnen des Rohres im Exsiccator getrocknet und ihr Schmelzpunkt noch einmal nach der üblichen Methode kontrolliert.

Anzahl der Röhren mit 68°-Säure	Lösungsmittel	Lösung 7 Std. erhitzt auf	Schmelzpunkt der auskrystallisierten Säure	
			68°	42°
5	Wasser	35°	5 mal	—
5		55	4 „	1 mal
5		70	2 „	3 „

68°-Säure in Petrolätherlösung. 15 Einzelversuche mit bei 30° gesättigten Lösungen in Petroläther (Siedepunkt 30—33°[1]) unter den gleichen Bedingungen wie oben.

Anzahl der Röhren mit 68°-Säure	Lösungsmittel	Lösung 7 Std. erhitzt auf	Schmelzpunkt der auskrystallisierten Säure	
			68°	42°
5	Petroläther	35°	5 mal	—
5		55	5 „	—
5		70	4 „	1 mal

Diese beiden Versuchsreihen zeigen, daß die auf 35° erhitzten Lösungen stets 68°-Säure ausschieden, daß hingegen aus höher erhitzten Lösungen teils 68°-Säure, teils 42°-Säure krystallisierte. Die 58°-Säure wurde nie beobachtet.

[1]) Da wir bei der ganzen Untersuchung immer nur diesen Petroläther verwandt haben, wird künftig der Zusatz des Siedepunktes weggelassen.

Digitized by Google

42°-Säure in Wasser oder in Petroläther. Die 42°-Säure wurde dargestellt, indem 68°-Säure mit samt dem ganzen, für das Lösen und Auskrystallisieren bestimmten Gefäß 15—20 Minuten lang in einem Ölbade auf 125—130° erhitzt wurde. Hierdurch findet eine ausreichende Umwandlung der 68°-Säure in die 42°-Säure statt, worauf später sehr ausführlich eingegangen wird. Eine solche 42°-Säure wurde in Wasser oder in Petroläther gelöst; sie schmilzt unter diesen Flüssigkeiten schon bei etwa 30°.

Bei 20 Einzelversuchen, die genau unter den oben beschriebenen Bedingungen ausgeführt wurden, krystallisierte *durchweg die 42°-Säure* aus.

Zweite Versuchsanordnung.

68°-Säure in Petrolätherlösung. In 10 zweischenklige Glasgefäße (Fig. 2), die den von Schaum und Schaeling[1]) benutzten Gefäßen ähnlich sind, wurden verschieden konzentrierte 68°-Säurelösungen gefüllt, die Gefäße oben zugeschmolzen und eine halbe Stunde lang in einem Thermostaten bei 35° geschüttelt. Auf solche Weise wurden alle beim Einfüllen der Lösung etwa an den Wandungen entstandenen Keime der 68°-Säure gelöst. Darauf wurde die gesamte Flüssigkeitsmenge in den einen Schenkel übergeführt und durch Eintauchen des vollen Schenkels in ein Wasserbad von 35° das Lösungsmittel in den leeren, außenhängenden, durch die Luft oder Wasser gekühlten Schenkel überdestilliert. Der Verdampfungsrückstand war entweder direkt krystallinisch, oder vorerst eine amorph-flüssige Masse, die jedoch bei Zimmertemperatur oder durch kurzes Kühlen alsbald zu krystalliner Form erstarrte.

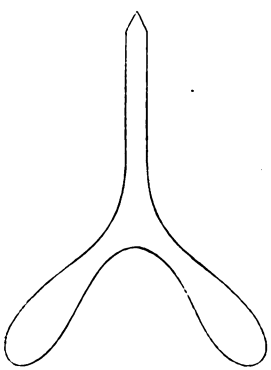


Fig. 2.

[1]) a. a. O. Seite 21.

Digitized by Google

Der Schmelzpunkt des Abdampfungsrückstandes wurde bestimmt, indem der die Krystalle enthaltende Schenkel des noch geschlossenen Gefäßes nacheinander in Wasserbäder von 45°, 60° und 70° getaucht wurde.[1]) Je nachdem das Schmelzen im ersten, zweiten oder dritten Bade eintrat, lag 42°-Säure, 58°-Säure oder 68°-Säure vor. Die auf diese Weise bei 35° ausgeführten 10 Einzelversuche lieferten als Krystallisationsprodukte *ausnahmslos 68°-Säure.*

42°-Säure in Petroläther lösung. Die 42°-Säure wurde analog wie oben dargestellt durch 15—20 Minuten langes Erhitzen der 68°-Säure auf 125—130° in dem oben beschriebenen zweischenkeligen Gefäß. Da das ganze Gefäß auf diese Temperatur gebracht worden war, konnten nirgendwo feste Keime von 68°-Säure vorhanden sein. Diese 42°-Säure wurde in einem Überschuß von Petroläther gelöst, das Gefäß zugeschmolzen und im übrigen wie oben verfahren. 10 Einzelversuche lieferten 10 mal die 42°-Säure als Krystallisationsprodukt.

Aus den in diesem Abschnitte beschriebenen 70 Einzelversuchen geht hervor, daß die stabile 68°-Säure und die metastabile 42°-Säure bei Abwesenheit von Keimen unverändert umzukrystallisieren sind; die erstere aber mit Sicherheit nur dann, wenn bei dem Lösungsakte und bei den späteren Vorgängen die Temperatur ihres Schmelzpunktes bzw. des durch das Lösungsmittel erniedrigten Schmelzpunktes nicht erreicht wird, wenn also ein Schmelzen der 68°-Säurekrystalle vermieden wird. Tritt dieses ein, so kann 42°-Säure als Krystallisationsprodukt auftreten. Hiernach bewahren also die beiden Säuren in ihren Lösungen bei genau bekannten Bedingungen ihre Individualität.

Die Lösungen beider Säuren sind trotz der gleichen Lichtabsorption und trotz der gleichen Leitfähigkeit doch verschieden.

Die Allozimtsäure (68°) und die Isozimtsäure (42°) sind zwei chemisch isomere Verbindungen.

[1]) Vgl. Jul. Meyer, a. a. O. S. 983.

Digitized by Google

Erlenmeyer sen.[1]) und jun.[2]) haben diese beiden Säuren aus Petroläther durch bloßes Erwärmen mit der Hand umkrystallisiert. Diese Vorsicht ist nach unserer Erfahrung für die 68°-Säure durchaus zu befürworten, für die 42°-Säure aber belanglos. Zum Umkrystallisieren der 42°-Säure wird sogar manchmal ein längeres und höheres Erwärmen über den Schmelzpunkt vorteilhaft sein (vgl. die folgenden Abschnitte).

In etwas anderer Weise als für die Allo- und Isozimtsäure hat Hantzsch[3]) die Isomerie der Methylphenylpikramide bewiesen. Diese beiden Stoffe sind unter Ausschluß von Keimen unverändert umzukrystallisieren, wenn ihre alkoholischen Lösungen *kurz* erwärmt werden. Wird *länger* gekocht oder bleibt die kalte Lösung des 128°-Amids längere Zeit stehen, so erfolgt Umlagerung in das 108°-Amid. Die Lösungen der beiden Amide sind also verschieden; die Reaktion 128°-Amid ⟶ 108°-Amid ist ein Zeitphänomen.

Im Gegensatz zu unseren beiden Säuren und zu den beiden Amiden scheinen nach Schaum und Schaeling[4]) die Lösungen der beiden *isomeren* Benzophenone in dieser Hinsicht identisch zu sein, da sowohl die aus dem stabilen 48°-Keton, als auch die aus dem metastabilen 27°-Keton bereiteten Lösungen immer nur das stabile Isomere auskrystallisieren ließen. Die chemische Verschiedenheit der beiden Ketone, die sich in ihren schwach erhitzten Schmelzflüssen erhält, geht in den Lösungen anscheinend verloren.

Ebenso wie die Benzophenone verhalten sich auch die beiden isomeren p-Tolylphenylketone.

3. Lösungsgemische der 68°-Säure und der 42°-Säure.

Da *Schmelzflußgemische* der 68°- und 42°-Säure nicht zu erhalten waren, beabsichtigten wir *Lösungsgemische*

[1]) Diese Annalen **287**, 9 u. 11 (1895).
[2]) A. a. O. S. 324 u. 346.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2004 (1911).
[4]) A. a. O. S. 22 u. 40.

Digitized by Google

der beiden Säuren herzustellen. Solche Versuche hatten um so mehr Aussicht auf Erfolg, als ja eben gezeigt worden ist, daß beide Säuren unter bestimmten Bedingungen ihre Individualität in ihren Lösungen bewahren. Da der Zustand des Lösungsgemisches nun aber nicht *direkt* bestimmt werden konnte, mußten wir aus dem Zustand des Verdampfungsrückstandes eines Lösungsgemisches auf den Zustand des Lösungsgemisches selbst schließen.

Versuchsanordnung.

Um eine Infektion durch Keime möglichst zu verhüten, wurden wieder die zweischenkeligen Gefäße (Fig. 2) benutzt. Die 42°-Säure, deren Lösung als die eine Komponente des Lösungsgemisches dienen sollte, wurde aus 68°-Säure dargestellt, und zwar so (s. o.), daß das zweischenkelige Gefäß mit der gewogenen, umzuwandelnden Menge 68°-Säure vollständig in einem Trockenschrank oder in einem Ölbad 10—20 Minuten auf 120—130° erhitzt wurde. Die so erhaltene 42°-Säure wurde auf ihren Schmelzpunkt geprüft[1]) und darauf in dem Gefäß in einem Überschuß von Petroläther (auf 0,05 g 42°-Säure 6 ccm Petroläther) gelöst. Zu dieser 42°-Säurelösung wurde eine bestimmte Menge einer verdünnten Petrolätherlösung der krystallisierten 68°-Säure von bekanntem Gehalte mittelst einer in $^1/_{100}$ ccm eingeteilten Pipette hinzugegeben. Bei dem Mischen der beiden Lösungen muß sorgfältig jedes Berühren der Pipette mit den Glaswänden des Gefäßes und jedes Verspritzen der Lösungen vermieden werden. Vor dem Durchschütteln des Lösungsgemisches wurde das Gefäß zugeschmolzen. Der eine Schenkel, in dem sich die Flüssigkeit befand, wurde in ein Wasserbad von 35° getaucht und so das Lösungs-

[1]) Diese Prüfung erfolgte hier, wie in allen späteren ähnlichen Fällen, durch kurzes Eintauchen des Gefäßes in einen Thermostaten von 45°. Zeigte sich hierbei der Gefäßinhalt auch nur an den äußeren Rändern angeschmolzen, so lag sicher 42°-Säure vor.

Digitized by Google

mittel in den leeren Schenkel überdestilliert. Der Verdampfungsrückstand verharrte meist längere Zeit in amorph-flüssigem Zustande, erstarrte aber immer beim kurzen Kühlen mit Eiswasser. Der Schmelzpunkt des erstarrten Verdampfungsrückstandes wurde in der oben beschriebenen Weise bestimmt.

Erste Versuchsreihe: In vier zweischenkeligen Gefäßen wurden je 0,05 g 42°-Säure (erhalten durch 15 Minuten langes Erhitzen von 68°-Säure auf 120°) in 6 ccm Petroläther gelöst und dann *auf einmal* mit der 68°-Säurelösung gemischt.

Versuch	Komponenten des Lösungsgemisches		Verdampfungsrückstand
	42°-Säure	68°-Säure	
1	98,5 % (in 6 ccm)	1,5 % (in 0,75 ccm)	42°-Säure
2	97,0 („)	3,0 („ 1,5 „)	42 „
3	95,5 („)	4,5 („ 2,25 „)	68 „
4	93,0 („)	7,0 („ 1,75 „)[1]	68 „

Diese Versuche wurden mit je vier neugefüllten Gefäßen unter den gleichen Bedingungen noch zweimal wiederholt, und zwar mit den gleichen Resultaten.

Zweite Versuchsreihe: Die 68°-Säurelösung wurde nicht auf einmal, sondern *portionsweise* zur 42°-Säurelösung hinzugegeben, so lange bis 68°-Säure als Verdampfungsrückstand auftrat. Der Zusatz jeder neuen Menge 68°-Säurelösung erfolgte nach der Schmelzpunktsbestimmung und dem Wiederauflösen des nach dem vorhergehenden Zusatz erhaltenen, bei 42° schmelzenden Verdampfungsrückstandes.

Beispiel: 0,05 g 42°-Säure (erhalten durch 15 Minuten langes Erhitzen von 68°-Säure auf 125°) in 6 ccm Petroläther gelöst:

[1]) Für diesen Versuch wurde absichtlich eine konzentriertere Lösung der 68°-Säure verwandt, um das Gesamtvolumen des Lösungsgemisches ungefähr ebenso groß zu haben, wie bei den drei vorhergehenden Versuchen.

Digitized by Google

	Zusätze zu der 42°-Säurelösung	Im ganzen	Verdampfungsrückstand
1.	0,00125 g 68°-Säure in 1,25 ccm	2,5 % 68°-Säure	42°-Säure
2.	0,0001 g „ „ 0,5 „	2,7 „	42 „
3.	0,0001 g „ „ 0,5 „	2,9 „	42 „
4.	0,0001 g „ „ 0,5 „	3,1 „	42 „
5.	0,0001 g „ „ 0,5 „	3,3 „	68 „

Auf diese Weise wurden 32 Einzelversuche ausgeführt, deren Resultate der Raumersparnis wegen nicht einzeln aufgeführt werden sollen. *In jedem Einzelfalle wurde als Verdampfungsrückstand 68°-Säure erhalten nach einem Gesamtzusatz von 2,9—4,1 Proz. 68°-Säure*, d. h. waren weniger als 2,9 Proz. 68°-Säure zur 42°-Säurelösung zugesetzt, so schmolz der Verdampfungsrückstand bei 42°; betrug der Zusatz mehr als 4,1 Proz. 68°-Säure[1]), so zeigte der Verdampfungsrückstand den Schmelzp. 68°. Sehr wichtig ist, daß in keinem Falle 58°-Säure aufgetreten ist.

Alle diese Versuche lehren, daß aus den verschiedenen Lösungsgemischen nicht willkürlich 42°-Säure (fest) oder 68°-Säure (fest) resultiert, sondern daß vielmehr 68°-Säure immer nur dann als Verdampfungsrückstand auftritt, wenn mehr als etwa 3,5 Proz. 68°-Säure zur 42°-Säurelösung zugesetzt worden war. *Die in dem Lösungsgemisch vorhandenen relativen Mengen der Mischkomponenten bestimmen also den Charakter des Gemisches und seines Verdampfungsrückstandes. Die Lösungen der 42°- und der 68°-Säure können daher nicht identisch sein und wirken auch in absehbarer Zeit nicht aufeinander ein. Eine „Impfung" der einen Lösung durch die andere findet nicht statt. Die 42°-Säure und die 68°-Säure sind also chemisch isomer.*

[1]) Auf den Umstand, daß diese Werte innerhalb der angegebenen Grenzen schwanken, also nicht absolut übereinstimmen, wird im Abschnitt 6 eingegangen.

Digitized by Google

Der *Unterschied* zwischen unseren Lösungsgemischen und denen *polymorpher* Stoffe liegt darin, daß bei letzteren die zum Mischen verwandten Komponenten *willkürlich* und *nicht in regelmäßiger, von dem Mengenverhältnis der zu mischenden Stoffe abhängiger Gesetzmäßigkeit wieder erhalten werden.*

Bei den *Lösungen* der 42°-Säure und der 68°-Säure haben wir genau dieselben Verhältnisse wie bei den *Schmelzflüssen* der Benzophenone: beim Mischen der beiden schwach erhitzten Benzophenon-Schmelzflüsse bestimmt die zum „metastabilen Schmelzfluß" zugesetzte Menge der „stabilen Schmelze", ob das Erstarrungsprodukt als stabiles 48°- oder als metastabiles 27°-Benzophenon erhalten wird.

Der Isomeriebeweis der beiden Benzophenone ist also aus dem Verhalten der *Schmelzflußgemische*, der Isomeriebeweis der 42°- und der 68°-Säure dagegen aus dem Verhalten der *Lösungsgemische* abzuleiten.

4. Mischkrystalle aus Lösungsgemischen der 68°-Säure und der 42°-Säure.

Als Verdampfungsrückstand des Lösungsgemisches der beiden Säuren sollten wir, wie bereits erwähnt, ein Gemisch der 68°-Säure mit der 42°-Säure erwarten, das durch das Hauptkriterium von Gemischen fester isomerer oder allgemein heterogener Substanzen, nämlich durch Mischschmelzpunkte oder Schmelzpunktsdepressionen charakterisiert wäre. Dies ist aber nicht der Fall, sondern wir beobachten nach der üblichen Bestimmungsmethode entweder nur den Schmelzp. bei 68° oder den bei 42°. Wie ist dies zu erklären?

1. *Die bei 42° schmelzenden Verdampfungsrückstände.*

Wenn, wie oben gezeigt worden, die Lösung der 68°-Säure verschieden von der Lösung der 42°-Säure ist, und wenn nach Zusatz von *wenig 68°-Säurelösung* zur *42°-Säurelösung* ein bei 42° schmelzender Verdampfungs-

Digitized by Google

rückstand erhalten wird, so kann dieser *nicht reine 42°-Säure (fest)* sein. Er muß vielmehr ein *Gemisch der beiden isomeren Säuren* sein.

Da nun aber nach früheren Beobachtungen ein 42°-Säurekrystall meist nicht für längere Zeit neben einem 68°-Säurekrystall bestehen kann, da also ein *heterogenes Gemisch* der beiden Säuren nicht dauernd existenzfähig ist, so muß hier eine *homogene Mischung, d. h, eine feste Lösung* der beiden Säuren vorliegen. Die als Verdampfungsrückstand des Lösungsgemisches erhaltenen Krystalle sind also *Mischkrystalle aus 42°-Säure und 68°-Säure.* Da nun ferner die als Verdampfungsrückstand erhaltenen *42°-Säurekrystalle* nur einen ganz bestimmten Betrag von (etwa 3,5 Proz.) 68°-Säure vertragen können, so kann die *Mischbarkeit der beiden isomeren, übrigens nicht isomorphen Säuren eine nur begrenzte sein.* Sind mehr als etwa 3,5 Proz. 68°-Säure zugesetzt, so ist die feste Lösung *übersättigt,* sind weniger als etwa 3,5 Proz. zugesetzt, so ist sie *ungesättigt.* Im ersten Falle der Übersättigung sind die Mischkrystalle sehr unbeständig; sie werden sich bei den geringsten Anlässen *entmischen* unter Ausscheidung krystallinischer 68°-Säure, die dann die übrig gebliebene *gesättigte* feste Lösung von 68°- in 42°-Säure infiziert und so alles vollständig in 68°-Säure verwandelt. Im zweiten Falle der Ungesättigtheit sind die Mischkrystalle beständiger. Sie werden sich bei Zimmertemperatur zunächst *nicht entmischen.* Ihre Entmischung wird allmählich, event. erst nach Jahren erfolgen, wenn durch die in dem Mischkrystall spontan erfolgende chemische Reaktion 42°-Säure (fest) ⟶ 68°-Säure (fest) soviel 68°-Säure gebildet ist, daß die Mischbarkeitsgrenze erreicht und überschritten wird. *Ein jeder 42°-Säurekrystall hat zu jeder Zeit seine spezifische Zusammensetzung. Ältere Krystalle sind reicher an 68°-Säure als jüngere, unter gleichen Bedingungen hergestellte.*

Man ersieht hieraus, daß die bei 42° schmelzenden Objekte ihrer Zusammensetzung nach ganz verschieden

Digitized by Google

sein können, und daß ihr Verhalten bestimmt ist durch das Mengenverhältnis der Mischungskomponenten. Sie schmelzen alle bei 42°, weil der geringe Betrag an gelöster 68°-Säure keine oder wenigstens eine bei der üblichen Bestimmungsmethode nicht bemerkbare Depression hervorruft. Wir werden in Zukunft solche Objekte mit dem Ausdrucke 42°-Säurepräparate oder noch kürzer „42°-Säure" bezeichnen, um äußerlich darzutun, daß es sich nicht um die einheitliche bei 42° schmelzende chemische Verbindung, sondern um eine feste Lösung mit ihrer isomeren Säure handelt.

Um jedem Mißverständnis von vornherein zu begegnen, sei darauf hingewiesen, daß die *wahre Mischbarkeitsgrenze*, also der *wahre* Gehalt an 68°-Säure nicht bekannt ist. Der die Entmischung hervorrufende Zusatz von 68°-Säure zu einem 42°-Säurepräparat gibt uns nur an, um wieviel das betreffende 42°-Säurepräparat noch von der Mischbarkeitsgrenze entfernt war.

2. *Die bei 68° schmelzenden Verdampfungsrückstände.*

Enthält ein Lösungsgemisch der 68°-Säure und der 42°-Säure mehr als etwa 3,5 Proz. 68°-Säure, so braucht sein Verdampfungsrückstand nicht immer übersättigte Mischkrystalle zu enthalten; er kann vielmehr zunächst aus einem heterogenen Gemenge gesättigter Mischkrystalle und reiner 68°-Säurekrystalle bestehen. Ein solches Gemenge muß bei 68° schmelzen, da die reinen 68°-Säurekrystalle entweder die Mischkrystalle selbst oder bei Temperatursteigerung deren Schmelzfluß animpfen und so alles in kürzester Zeit in 68°-Säure verwandeln.

3. *Deutung früherer Beobachtungen durch die Existenz von Mischkrystallen.*

Durch die Existenz verschieden zusammengesetzter *Mischkrystalle*, durch Ermittlung des relativen Wertes der *Mischbarkeitsgrenze*, durch die *Entmischung* bei Über-

Digitized by Google

schreitung dieser Grenze und durch die dabei notwendig auftretenden Keime der 68°-Säure findet eine große Zahl früherer Beobachtungen ihre befriedigende Erklärung.

Erstens die so häufig von Liebermann, Biilmann, Stobbe u. a. beobachtete ganz verschiedene „*Haltbarkeit*“ der 42°-Säurepräparate bei gewöhnlicher Temperatur in Abwesenheit von 68°-Säurekeimen der umgebenden Atmosphäre.

Zweitens die zuerst von Stobbe und Reuß beobachtete Steigerung der „Umwandlungsgeschwindigkeit“ 42°-Säure (fest) —➤ 68°-Säure (fest) mit *sinkender* Temperatur. 42°-Säurepräparate wurden bei −80° in wenigen Minuten, bei −180° fast momentan umgewandelt. Da die *Löslichkeit* der 68°-Säure (fest) in 42°-Säure (fest) bei Temperaturabfall abnehmen wird, muß ein Mischkrystall sich um so eher *entmischen*, je tiefer die Temperatur ist. Diese bisher auffallenden „Umwandlungen“ der 42°-Säure (fest) in 68°-Säure (fest) sind hiernach also zunächst nur „*Entmischungen der Mischkrystalle*“ und Bildung von 68°-Säurekeimen, die dann weiterhin die metastabile 42°-Säure in die stabile 68°-Säure verwandeln.

Drittens werden durch die neue Theorie erklärt die von Stobbe und Reuß beobachteten Verzögerungen der „Umwandlung 42°-Säure (fest) —➤ 68°-Säure (fest)“ bei *steigender* Temperatur und bei Abwesenheit von Impfkrystallen. Wird ein Krystall eines 42°-Säurepräparates erwärmt bis in die Nähe seines Schmelzpunktes, so wird die Löslichkeit der 68°-Säure (fest) in der 42°-Säure (fest) gesteigert und dadurch die Mischbarkeitsgrenze heraufgeschoben. Eine Entmischung kann also zunächst nicht stattfinden; sie wird erst dann erfolgen, wenn die bei der allmählich verlaufenden chemischen Reaktion 42°-Säure (fest) —➤ 68°-Säure (fest) gebildete 68°-Säure das Maximum der Mischbarkeit für die betreffende Temperatur übertrifft.

Im folgenden wird schließlich wiederholt gezeigt werden, wie durch diese Theorie auch alle weiteren,

Digitized by Google

von uns neuerdings beobachteten Erscheinungen ihre Deutung gefunden haben.

5. Gesetzmäßigkeiten bei der Umwandlung der 68°-Säure (flüssig) in 42°-Säure.

Systematische Untersuchungen über die Umwandlung 68°-Säure (flüssig) ⟶ 42°-Säure sind bisher noch nicht ausgeführt worden. Wir haben bereits erwähnt, wie Biilmann[1]) zu dem Schluß gekommen, daß „es das bloße Schmelzen sei", welches die 68°-Säure in die 42°-Säure verwandle; und wie andererseits Liebermann das häufiger beobachtete Ausbleiben der Umwandlung auf eine „gewisse Trägheit" der 68°-Säure zurückgeführt hat.

Sind nun die beiden Säuren isomer, so muß die Umwandlung von der *Dauer des Schmelzens* und von der *Temperatur des Überhitzens* des Schmelzflusses der 68°-Säure abhängig sein. Wir bezeichnen im folgenden mit „*Überhitzungsdauer*" und mit „*Überhitzungstemperatur*" die Zeit und die Temperatur, bei der die Schmelzen der 68°-Säure der über dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur ausgesetzt werden.

Versuchsanordnung. Je 5—7 mg 68°-Säure wurden in beiderseits zugeschmolzenen dünnwandigen Capillarröhrchen eingeschlossen. Ein Bündel solcher Röhrchen wurde in einem mit Stiel versehenen Köcher aus Drahtnetz in einen auf bestimmte Temperatur erhitzten Thermostaten vollständig untergetaucht. Hierbei schmolz die an dem einen Ende des Röhrchens angesammelte feste Säure nicht etwa zu einer zusammenhängenden Flüssigkeitssäule, sondern vielmehr zu einigen durch Luftblasen voneinander getrennten Flüssigkeitsabteilen, die häufig recht lange flüssig blieben. Solche Schmelzflüsse der 68°-Säure sind amorph-flüssig; sie lassen nach einer Untersuchung, für die wir Herrn Vorländer bestens danken, nichts Krystallinisch-flüssiges erkennen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 184 und 1445 (1909).

Digitized by Google

Um die Erstarrung der Schmelzen zu beschleunigen, wurden die Röhrchen auf Eis gelegt und jedes Röhrchen nach dem Festwerden der Schmelze sofort einzeln auf den Schmelzpunkt seines Inhaltes untersucht. Dies geschah in der Weise, daß die geschlossenen Röhrchen nacheinander in die (Abschnitt 2) erwähnten Wasserbäder von 45°, 60° und 70° getaucht wurden. — Das Merkwürdige war nun, daß die erstarrten einzelnen Abteilungen sehr häufig nicht den gleichen Schmelzpunkt hatten, sondern daß ganz willkürlich die eine Abteilung schon bei 42°,

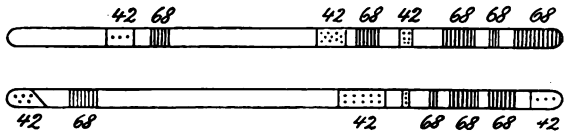


Fig. 3.

die andere erst bei 68° schmolz. (Vgl. Fig. 3, in die zwei Bilder solcher Röhrchen eingezeichnet sind.)

Einfluß der Überhitzungsdauer. Im ganzen 553 Einzelversuche bei konstanter Temperatur von 70°. Folgende Tabelle gibt ein Beispiel einer mit 50 Röhrchen ausgeführten Versuchsreihe. Man findet in der ersten Spalte die Anzahl der Röhrchen, die gleichzeitig und gleich lange erhitzt wurden; in der zweiten und dritten Spalte die Überhitzungsdauer und die Überhitzungstemperatur; in der vierten bis sechsten Spalte die Anzahl jener Röhrchen, deren einzelne Abteilungen *gleiche* Schmelzpunkte hatten; in der siebenten Spalte die Anzahl derjenigen Röhrchen, deren Abteilungen *verschiedene* Schmelzpunkte zeigten. Und schließlich in der letzten Spalte die Prozente derjenigen Fälle, in denen die Erstarrungsprodukte bei 42° schmolzen. Wir haben hier des besseren Vergleiches wegen die Prozentzahlen eingesetzt und dabei den Inhalt derjenigen Röhrchen, deren Abteilungen teils bei 42°, teils bei 68° schmolzen, zur Hälfte aus „42°-Säure", zur anderen Hälfte aus 68°-Säure bestehend angenommen.

Digitized by Google

Anzahl der Röhrchen	Überhitzungs-Dauer	Überhitzungs-Temp.	Schmelzpunkte der Erstarrungsprodukte: 42°	58°	68°	teils 42°, teils 68°	„42°-Säure" in Prozenten der Gesamtfälle
10	1/2 Min.	70°	—	—	10 mal	—	—
10	3/4 „	70	1 mal	—	7 „	2 mal	25
10	1 „	70	5 „	—	3 „	2 „	60
10	5 „	70	7 „	—	—	3 „	77
10	20 „	70	7 „	—	1 mal	2 „	75

Da der Raumersparnis wegen nicht jeder weitere Versuch einzeln angeführt ist, geben wir im folgenden eine Übersicht über das durchschnittliche Verhalten der 68°-Säure (flüssig) bei wechselnder Überhitzungsdauer. Die Zahlen sind aus 500 Einzelversuchen zusammengestellt.

Anzahl der Röhrchen	Überhitzungsdauer	Überhitzungstemperatur	„42°-Säure" in Prozenten der Gesamtfälle
57	1/2—1 Min.	70°	10—15
85	1—2 „	70	10—20
90	2—5 „	70	20 - 30
98	5—10 „	70	30 - 50
73	10—20 „	70	50—70
63	20—30 „	70	50—70
34	etwa 1 Stunde	70	70—100

Einfluß der Überhitzungstemperatur. 625 Einzelversuche bei 70°, 100°, 110°, 130° oder 150° in gleicher Anordnung wie oben. Versuche oberhalb 150° mußten unterbleiben, da bei diesen Temperaturen schon nach kurzer Zeit Zersetzungen der Schmelzen eintraten. Nebenstehende Tabelle gibt einen Überblick aus unserem Versuchsmaterial.

Aus den insgesamt 1178 Versuchen dieses Abschnittes geht zunächst hervor, *daß immer nur 42°-Säure oder 68°-Säure und niemals 58°-Säure als Erstarrungsprodukte auftreten.* Ferner folgt daraus, daß die Umwandlung 68°-Säure (flüssig) —➤ 42°-Säure sowohl von der Dauer

Digitized by Google

Anzahl der Röhrchen	Überhitzungs-Dauer	Überhitzungs-Temp.	Schmelzpunkte der Erstarrungsprodukte: 42°	58°	68°	teils 42°, teils 68°	42°-Säure in Prozenten der Gesamtfälle
10	1 Min.	70°	2 mal	—	8 mal	—	20
10	2 „	70	1 „	—	8 „	1 mal	18
10	5 „	70	1 „	—	7 „	2 „	25
10	10 „	70	4 „	—	5 „	1 „	45
10	1 Min.	100°	3 mal	—	7 mal	—	30
10	2 „	100	2 „	—	7 „	1 mal	27
10	5 „	100	3 „	—	6 „	1 „	37
10	10 „	100	4 „	—	6 „	—	40
10	1 Min.	110°	2 mal	—	7 mal	1 mal	27
10	2 „	110	—	—	5 „	5 „	34
10	5 „	110	5 mal	—	5 „	—	50
10	10 „	110	7 „	—	3 „	—	70
10	1 Min.	130°	6 mal	—	4 mal	—	60
10	2 „	130	10 „	—	—	—	100
10	5 „	130	10 „	—	—	—	100
10	10 „	130	10 „	—	—	—	100
10	1 Min.	150°	7 mal	—	3 mal	—	70
10	2 „	150	10 „	—	—	—	100
10	5 „	150	10 „	—	—	—	100
10	10 „	150	10 „	—	—	—	100

als auch von der Temperatur des Erhitzens des Schmelzflusses der 68°-Säure *gesetzmäßig* abhängig ist. Die Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt zu mit der Überhitzungsdauer und mit steigender Überhitzungstemperatur. *Die Schmelzflüsse sind also je nach den Bedingungen verschieden.*[1])

[1]) Erlenmeyer jun. [Biochemische Zeitschr. **34**, 343 (1911)] hat geglaubt, denselben Schluß schon aus den bis Mitte 1911 vorliegenden Versuchsergebnissen Liebermanns und Biilmanns (im Gegensatz zu diesen beiden Forschern) ziehen zu dürfen. Nach seinen Ausführungen „liegt es auf der Hand, daß die ursprüngliche Schmelze der Allo-Zimtsäure (68°-Säure) nicht identisch sein kann mit der durch längeres Erhitzen erhaltenen Schmelze der Isosäure (Erlenmeyer sen. 42°-Säure). Eine Dimorphie ist somit ausgeschlossen". Unseres Erachtens ist Erlenmeyers Folgerung nicht

Digitized by Google

Die schwer lösliche 68°-Säure und die leichter lösliche 42°-Säure sind zwei chemisch verschiedene, isomere Verbindungen aus demselben Grunde, aus dem die im Abschnitt 1 genannten anderen Verbindungspaare isomer sind. Nach Schaum und Schaeling[1]) verwandelt sich das stabile 48°-Benzophenon auch *nur* bei *hohem* und genügend langem Erhitzen in das metastabile 27°-Benzophenon; das stabile p-Tolylphenylketon (Schmelzp. 55—56°) *nur* unter denselben Bedingungen in das metastabile Keton (Schmelzp. 52—53°). Aus genügend hocherhitzten Schmelzflüssen sind niemals die stabilen Ketone gewonnen worden. Nach Hantzsch[2]) muß das schwerer lösliche 108°-Methylphenylpikramid A „erst einige Minuten im geschmolzenen Zustand erhalten werden, bis der höchste Schmelzpunkt und die totale Umwandlung in das leichter lösliche 128°-Amid B erreicht ist."

Überall *Zeitreaktionen*, die beweisend sind für die *chemische Zustandsänderung* aller dieser Verbindungen.

Den Einfluß der Überhitzungsdauer und der Überhitzungstemperatur auf eine etwaige Umwandlung der 42°-Säure (flüssig) zu studieren, war eigentlich überflüssig. Denn wenn die 42°-Säure isomer mit 68°-Säure ist, so kann ihre Schmelze, weil durch Überhitzung der 68°-Säure entstanden, nie wieder nach gleich hohem Erhitzen zu 68°-Säure erstarren. Trotzdem haben wir ge-

---

nur verfrüht, sondern sogar hinfällig durch die weitere Annahme (a. a. O. S. 348), daß die beiden Säuren in der Schmelze ihre selbständige Existenz bewahren. Das ist nach den Versuchsergebnissen dieses und des folgenden Abschnittes nicht richtig oder nur teilweise richtig. Nur die Schmelze der 42°-Säure kann einheitlich sein und lediglich aus 42°-Säuremolekülen bestehen. 68°-Säure (fest) wandelt sich schon bei eben beginnendem Schmelzen um; ihre Schmelze enthält schon gleich nach ihrer Entstehung nicht bloß 68°-Säuremoleküle, sondern im Gegenteil sehr wesentliche Anteile von 42°-Säuremolekülen. Eine nur 68°-Säure enthaltende Schmelze ist überhaupt nicht herzustellen.

[1]) a. a. O. S. 22 und 40.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 44, 2004 (1911).

Digitized by Google

glaubt, mehrere Versuche in dieser Richtung anstellen zu müssen, schon allein deswegen, weil Jul. Meyer[1]) beim Erstarren seiner 42°-Säureschmelzen (im Gegensatz zu Stobbe) nicht allein 42°-Säure, sondern auch 58°- und 68°-Säure erhalten hat. Wir haben zunächst 100 zugeschmolzene Röhrchen mit 42°-Säure (entstanden durch Überhitzen von geschmolzener 68°-Säure) bei den *verschiedensten* Temperaturen *verschieden* lange erhitzt, zweitens aber auch 75 weitere Röhrchen mit 42°-Säure (in Übereinstimmung mit J. Meyer aus Wasser krystallisiert[2])) bis 60 Minuten lang auf Temperaturen von 45 bis 130° erhitzt. Wir erhielten ausnahmslos die bei 42° schmelzenden Erstarrungsprodukte und haben also unsere Voraussetzung durchweg bestätigt.

Nach allen Versuchen dieses Abschnittes ist somit die Ansicht J. Meyers[3]), nach welcher das Erstarren der Schmelzen zur 68°-Säure (fest) in *zufälligen* Versuchsbedingungen zu suchen ist, widerlegt.

6. Mischkrystalle aus den Schmelzflüssen der 68°-Säure und der 42°-Säure. — Verhalten von 42°-Säurepräparaten bei — 14°.

Ein Teil der eben besprochenen, bei 42° schmelzenden Erstarrungsprodukte bleibt jahrelang unverändert, ein anderer Teil verwandelt sich bei Zimmertemperatur, zuweilen schon nach Minuten oder Stunden ohne erkennbare Ursache in 68°-Säure. *Diese erstarrten Schmelzen* sind also untereinander nicht gleich; sie sind, ebenso wie die aus den Lösungsgemischen erhaltenen Verdampfungsrückstände, *feste Lösungen oder Mischkrystalle mit wechselnden Anteilen 68°-Säure und 42°-Säure.*

Wir bezeichnen solche Objekte als 42°-Säurepräparate oder kürzer als „42°-Säure“ (vgl. Abschnitt 4).

---

[1]) a. a. O. S. 978. Vgl. auch die Einleitung dieser Abhandlung.
[2]) Vgl. den Schluß des folgenden Abschnittes.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2968 (1911).

Digitized by Google

Ihre „*Beständigkeit*“ bzw. „*Unbeständigkeit*“ d. h. ihre langsamere oder schnellere *Entmischung* ist nun aber nicht etwa regellos; sie richtet sich vielmehr nach der vorherigen Überhitzungsdauer und nach der Überhitzungstemperatur des zu ihrer Bereitung dienenden 68°-Säureschmelzflusses. Je höher und je länger ein Schmelzfluß der 68°-Säure erhitzt wurde, *je mehr 68°-Säure vernichtet worden ist, desto beständiger ist das Erstarrungsprodukt. Je weniger hoch und je kürzer ein Schmelzfluß erhitzt wurde, je weniger 68°-Säure vernichtet worden ist, desto unbeständiger ist das Erstarrungsprodukt.*

Das Verhalten eines 42°-Säurepräparates ist also, wie Stobbe[1]) *schon früher ausgesprochen hat, abhängig von seiner Vorgeschichte.*

Diese Folgerung, die wiederum *unbedingt für die Isomerie der beiden Säuren spricht*, haben wir auf zwei prinzipiell verschiedenen Wegen *experimentell* begründen können.

Erster Weg.

Herstellung von Lösungsgemischen aus reiner 68°-Säure und aus „42°-Säurepräparaten verschiedener Herkunft“.

Wir haben uns hierfür der im Abschnitt 2 beschriebenen Versuchsanordnung bedient und ermittelt, wieviel 68°-Säure im Höchstfalle zu jedem dieser verschiedenen Präparate zugesetzt werden darf, um gerade noch Verdampfungsrückstände vom Schmelzp. 42° zu erhalten. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle verzeichnet. In der ersten Spalte findet man die Vorgeschichte eines jeden 42°-Säurepräparates, in der zweiten Spalte die größte Menge reiner 68°-Säure (in Proz.), mit der jedes 42°-Säurepräparat noch einen bei 42° schmelzenden oder einen sich gerade entmischenden Mischkrystall bilden kann.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2752 (1911). Vgl. auch die Einleitung dieser Abhandlung.

Digitized by Google

Vorgeschichte der 42°-Säurepräparate								Überschreiten der Mischbarkeitsgrenze nach Zusatz von Proz. 68°-Säure	
Aus	0,05 g	68°-Säure	5	Min.	auf	105—110°	erhitzt	1,67%	68°-Säure
„	0,05	„	5	„	„	105—110	„	1,0	„
„	0,1	„	10	„	„	110—120	„	1,6	„
„	0,1	„	15	„	„	120—130	„	1,9	„
„	0,05	„	15	„	„	120—130	„	2,0	„
„	0,05	„	15	„	„	125—130	„	3,3	„
„	0,05	„	15	„	„	125—130	„	2,5	„
„	0,05	„	15	„	„	125—130	„	3,1	„
„	0,05	„	15	„	„	130—135	„	3,7	„
„	0,05	„	20	„	„	130—135	„	4,1	„
„	0,05	„	15	„	„	135—140	„	4,1	„
„	0,05	„	15	„	„	135—140	„	4,3	„

Aus diesen Werten folgt, daß die 42°-Säurepräparate verschiedener Herkunft sich tatsächlich verschieden verhalten. *Die niedrig und kurz erhitzten* Präparate erreichen die Mischbarkeitsgrenze schon nach einem *geringeren Zusatz* 68°-Säure, weil sie von Anfang an mehr 68°-Säure gelöst hatten. Die *hoch und lange erhitzten* Präparate können *mehr 68°-Säure* aufnehmen, weil sie ursprünglich *ärmer* an 68°-Säure waren.

Daß die Prozentzahlen, die den zur Entmischung nötigen Zusatz 68°-Säure angeben, für 42°-Säurepräparate mit gleicher Vorgeschichte nicht *absolut* untereinander übereinstimmen, hängt unter anderem mit Übersättigungserscheinungen der festen Lösungen zusammen.

Zweiter Weg.

Ermittlung der Entmischungsgeschwindigkeit von „42°-Säurepräparaten verschiedener Herkunft".

Stobbe und Reuß[1]) haben die Entmischungen von 42°-Säurepräparaten bei — 80° und — 180° studiert. Da

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2749 (1911). Vgl. auch die Einleitung dieser Abhandlung.

Digitized by Google

diese Vorgänge bei so tiefen Temperaturen viel zu schnell verlaufen, und deshalb für Vergleiche nicht geeignet sind, haben wir für die folgenden Versuche die Temperatur eines Eis-Kochsalzgemisches (— 14°) gewählt.

Die verschiedenen 42°-Säurepräparate wurden gewonnen durch verschieden langes Erhitzen eines 68°-Säureschmelzflusses auf 70°, 110° und 130°. Sie waren 8 Tage lang bei + 20° und bei 0° auf ihre Unveränderlichkeit geprüft.

Erste Versuchsreihe.

Vorgeschichte des 42°-Säurepräparates: 68°-Säureschmelzfluß in zugeschmolzenen Röhrchen *10 Minuten auf 70°* erhitzt. Die folgende Tabelle veranschaulicht das Resultat von 50 Einzelversuchen. In der vierten bis sechsten Spalte sind diejenigen Röhrchen verzeichnet, deren einzelne Abteilungen[1]) nach der Kühlung den gleichen Schmelzpunkt (68° *oder* 42°) hatten. In der letzten Spalte ist die Zahl derjenigen Röhrchen angegeben, deren einzelne Abteilungen nach der Kühlung verschiedene Schmelzpunkte (teils 68°, teils 42°) hatten.

Anzahl der Röhrchen	Kühlzeit	Kühltemperatur	Schmelzpunkt nach der Kühlung			
			68°	58°	42°	teils 68° „ 42°
10	5 Min.	— 14°	3 mal	—	6 mal	1 mal
10	8 „	— 14	4 „	—	3 „	3 „
10	10 „	— 14	5 „	–	3 „	2 „
10	20 „	— 14	7 „	—	3 „	—
10	60 „	— 14	7 „	—	—	3 mal

Zweite Versuchsreihe.

Vorgeschichte des 42°-Säurepräparates: 68°-Säureschmelzfluß in zugeschmolzenen Röhrchen *5 Minuten auf 110°* erhitzt. 20 Einzelversuche.

[1]) Vgl. Abschnitt 5 dieser Abhandlung.

Digitized by Google

Anzahl der Röhrchen	Kühlzeit	Kühl-temperatur	Schmelzpunkt nach der Kühlung			
			68°	58°	42°	teils 68° „ 42°
5	15 Min.	− 14°	1 mal	—	3 mal	1 mal
5	25 „	− 14	2 „	—	2 „	1 „
5	60 „	− 14	4 „	—	—	1 „
5	90 „	− 14	4 „	—	—	1 „

Dritte Versuchsreihe.

Vorgeschichte des 42°-Säurepräparates: 68°-Säureschmelzfluß in zugeschmolzenen Röhrchen *30 Minuten auf 130°* erhitzt. 60 Einzelversuche.

Anzahl der Röhrchen	Kühlzeit	Kühl-temperatur	Schmelzpunkt nach der Kühlung			
			68°	58°	42°	teils 68° „ 42°
10	15 Min.	− 14°	1 mal	—	8 mal	1 mal
10	60 „	− 14	1 „	—	7 „	2 „
10	120 „	− 14	1 „	—	7 „	2 „
10	300 „	− 14	2 „	—	5 „	3 „
10	360 „	− 14	3 „	—	4 „	3 „
10	600 „	− 14	4 „	—	2 „	4 „

Des leichteren Vergleiches wegen sind in der folgenden Tabelle die Prozente der entmischten Krystalle bei den 110 Einzelversuchen der obigen drei Reihen angegeben.

Kühlzeiten	Vorgeschichte des 42°-Säurepräparates		
	10 Min. bei 70°	5 Min. bei 110°	30 Min. bei 130°
Nach 5 Min.	36% entmischt	—% entmischt	—% entmischt
„ 8 „	53 „		
„ 10 „	60 „		
„ 15 „		33 „	18 „
„ 20 „	70 „		
„ 25 „		50 „	
„ 60 „	77 „	83 „	25 „
„ 90 „		83 „	
„ 120 „			25 „
„ 300 „			40 „
„ 360 „			46 „
„ 600 „			60 „

Digitized by Google

Aus diesen Zahlen ergibt sich, daß die aus *niedrig und kurz* erhitztem Schmelzfluß der 68°-Säure entstandenen 42°-Säurepräparate (mit relativ *hohem* Gehalt an 68°-Säure) sich schneller entmischen als die aus *lange und hoch* erhitztem 68°-Säureschmelzfluß gewonnenen 42°-Säurepräparate (mit relativ *geringem* 68°-Säuregehalt). Die *Entmischungsgeschwindigkeit* zur 68°-Säure ist also abhängig von der *Vorgeschichte* der 42°-Säurepräparate.

Vierte Versuchsreihe.

Um für die eben ausgesprochenen Sätze noch eine weitere Stütze zu finden, und um frühere Angaben anderer Forscher zu kontrollieren, haben wir noch solche 42°-Säurepräparate, die *nicht aus dem Schmelzflusse*, sondern *aus Wasser krystallisiert* worden waren, in gleicher Richtung untersucht. 40 Einzelversuche mit Präparaten, die nach achttägigem Verweilen bei + 20° und darauffolgendem achttägigen Aufbewahren bei 0° unverändert geblieben waren.

Anzahl der Röhrchen	Kühlzeit	Kühltemperatur	Schmelzpunkt nach der Kühlung			
			68°	58°	42°	teils 68° „ 42°
10	120 Min.	− 14°	1 mal	—	8 mal	1 mal
10	240 „	− 14	2 „	—	7 „	1 „
10	360 „	− 14	2 „	—	6 „	2 „
10	480 „	− 14	2 „	—	7 „	1 „

Man erkennt, daß auch die *aus der Lösung* krystallisierten 42°-Säurepräparate Mischkrystalle sind, die sich teilweise schon bei so mäßiger Kühlung in Zeiträumen von wenigen Stunden zu 68°-Säure entmischen. Sie verhalten sich annähernd so, wie die am längsten und höchsten erhitzten Präparate der voraufgehenden dritten Versuchsreihe.

Einer besonderen Erwähnung bedürfen noch diejenigen 1178 Schmelzflüsse des vorigen Abschnittes, deren einzelne Abteilungen in den Capillarröhrchen teils bei 42°,

Digitized by Google

teils bei 68° schmolzen. Eine große Zahl solcher Röhrchen wurde auf Papier geklebt, an jedem einzelnen Abteil der Schmelzpunkt vermerkt und nach einiger Zeit kontrolliert. Zuweilen waren im Laufe der Zeit die bei 42° schmelzenden Abteile in 68°-Säure verwandelt; manchmal blieben sie lange Zeit unverändert. So hatten z. B. die einzelnen verschiedenen Abteile in 50 Röhrchen ihren verschiedenen Schmelzpunkt während $^3/_4$ Jahren bewahrt. — Die Bildung der verschieden schmelzenden Erstarrungsprodukte aus demselben Schmelzfluß läßt darauf schließen, daß der Schmelzfluß eines solchen Röhrchens nicht ganz einheitlich gewesen sein wird, daß in einer Gegend der erstarrten Schmelze die Mischbarkeitsgrenze überschritten, in der anderen noch nicht erreicht gewesen ist. Die bei 42° schmelzenden Anteile waren eben stark ungesättigt in bezug auf 68°-Säure, sie konnten daher solange neben 68°-Säure (fest) bestehen.

Schließlich sollen in diesem Abschnitte noch die Beobachtungen mitgeteilt werden, die wir beim

Umkrystallisieren der 42°-Säurepräparate

gemacht haben und die durch unsere Theorie ihre Deutung gefunden haben.

Wir haben bei diesen Versuchen vor allen Dingen Keime der 68°-Säure (aus der Luft) fernzuhalten versucht, da diese nach den Berichten von Biilmann und Liebermann, sowie nach unseren eigenen Erfahrungen weit mehr eine *feuchte 42°-Säure (mit anhängender Mutterlauge) als eine aus dem Schmelzfluß krystallisierte Säure infizieren.*

Zunächst wird 68°-Säure durch Schmelzen in ein möglichst reines 42°-Säurepräparat verwandelt und dieses dann in einem Gläschen, dessen eingeschliffener Deckel mit einem Hahnrohr[1]) versehen ist, unter wenig *siedendem*

[1]) Das Hahnrohr dient dazu, die beim Abkühlen der Flüssigkeit im Innern des Gläschens entstehenden Druckdifferenzen durch eine möglichst kleine Öffnung, die von oben her noch durch einen mit Äther befeuchteten Wattepfropfen gegen eindringende Keime geschützt war, auszugleichen.

Digitized by Google

Wasser etwa $^1/_2$ Stunde lang geschmolzen. Man setzt dann nur noch soviel Wasser zu, daß die Flüssigkeit bei Zimmertemperatur trübe bleibt und eine Emulsion mit überschmolzener Säure bildet. Nach dem Animpfen mit einem 42°-Säurekrystall[1]) und nach raschem Kühlen und Schütteln scheidet sich dann die „42°-Säure" in winzigen durchsichtigen Blättchen ab. Nach einiger Zeit wird dekantiert und das die Krystalle enthaltende Gefäß in einen keimfreien Exsiccator gestellt. Zuerst sind nur die durchsichtigen Krystallblättchen der „42°-Säure" vorhanden, die aber teilweise schon während des Trocknens ohne Öffnung des Exsiccators in 68°-Säure übergehen. Dieser Vorgang gibt sich äußerlich durch eine milchige Trübung der Kryställchen kund. Wir haben zwei oder mehrere Gläschen in dem gleichen Exsiccator tagelang aufbewahrt, durch Eintauchen in die drei oben erwähnten Wasserbäder den Schmelzpunkt ermittelt und gefunden, daß der Inhalt des einen Gläschens bei 42°, der eines anderen bei 68° schmolz, ja daß sogar in sechs Fällen Krystalle der „42°-Säure" neben denen der 68°-Säure in ein und demselben Gläschen lagen. Also auch die aus Wasser krystallisierten Präparate sind Mischkrystalle, die sich schon bei Zimmertemperatur je nach ihrem Sättigungszustand langsamer oder schneller entmischen. Die an 68°-Säure armen 42°-Säurepräparate sind selbst für einige Zeit neben 68°-Säurekrystallen haltbar.

7. Einfluß der Substanzmenge auf die Umwandlung 68°-Säure (flüssig) ⟶ 42°-Säure.

Ein Vergleich der Beobachtungen Biilmanns[2]) und Liebermanns[3]) führt zu dem Schlusse[4]), daß *auch die Substanzmenge* von Einfluß sei auf die Umwandlung 68°-

[1]) Nach der Vorschrift von Biilmann, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1445 (1909), die auch von J. Meyer (a. a. O.) befolgt wurde.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1445 (1909).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4667 (1909).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2748ff. (1911).

Digitized by Google

Säure (flüssig) ⟶ 42°-Säure. Da nun die beiden Forscher gerade durch die Ergebnisse dieser Versuche zu Zweifeln an der von ihnen vertretenen „Trimorphie der cis-Zimtsäure" veranlaßt worden sind, und da wir nunmehr durch die voranstehenden Untersuchungen die „Isomerie der Allo- und Isozimtsäure" bewiesen haben, waren wir gezwungen, die schon in den Abschnitten 5 und 6 geschilderten Umwandlungserscheinungen der geschmolzenen 68°-Säure auch an größeren Substanzmengen zu studieren. Wir haben Portionen von 10, 25 und 50 mg 68°-Säure in ganz verschiedenen Perioden geschmolzen und die nach jeder Periode erhaltenen Erstarrungsprodukte auf ihren Schmelzpunkt untersucht. Hierzu bedienten wir uns wieder der oben erwähnten drei Wasserbäder von 45°, 60° und 70°. (Abschnitt 2.)

a) *Versuche mit 10 mg 68°-Säure.*

Die abgewogene Menge 68°-Säure wurde in Capillarröhrchen eingeschlossen und in einem Thermostaten auf 70° erhitzt. Hierbei teilte sich, wie früher erwähnt, die Schmelze wieder in mehrere Abteilungen. Die Schmelze wurde in Eiswasser gekühlt. 10 Einzelversuche, von denen der Raumersparnis wegen nur zwei ausführlich beschrieben werden sollen.

Versuch I.

13 Sek. erhitzt:	Alles geschmolzen; Schmelze bleibt nach Abkühlen einige Minuten amorph; Keime können also nicht mehr vorhanden sein. Darauf allmähliches Erstarren zu 68°-Säure.
Nochmals 13 Sek. erhitzt:	Resultat wie oben.
„ 15 „ „	Resultat wie oben.
„ 20 „ „	Resultat wie oben.
„ 60 „ „	Die meisten Abteilungen erstarrten sehr bald zu 68°-Säure, einige nach einiger Zeit zu „42°-Säure".
Nochmals 3 Min. erhitzt:	Schmelze bleibt ½ Stunde unterkühlt; dann viel „42°-Säure", wenig 68°-Säure. Nach weiteren 2 Minuten hatten sich ⅔

Digitized by Google

der eben erhaltenen „42°-Säure“ wieder in 68°-Säure verwandelt.

Nochmals	5 Min. erhitzt	Fast alles erstarrt zu „42°-Säure“; plötzliche Umwandlung einzelner Abteilungen in 68°-Säure.
„	10 „ „	Alles erstarrt zu „42°-Säure“, nach 5 Minuten wieder etwas in 68°-Säure umgewandelt
„	25 „ „	Alles erstarrt zu „42°-Säure“; nach 2 Stunden zeigte eine Abteilung wieder den Schmelzp. 68°.

Versuch II.

	13 Sek. erhitzt:	Alles erstarrt zu 68°-Säure.
Nochmals	15 „ „	„ „ „ 68°- „
„	20 „ „	„ „ „ 68°- „
„	30 „ „	„ „ „ 68°- „
„	2 Min. „	Teils 68°-Säure, teils „42°-Säure“; letztere nach 3 Minuten wieder 68°-Säure.
„	3 „ „	Wie oben.
„	10 „ „	Alles erstarrt zu „42°-Säure“, am nächsten Morgen alles wieder 68°-Säure.

Die anderen 8 Versuche zeigten ganz ähnliche Erscheinungen, nämlich nach kurzer Erhitzung Erstarren zu 68°-Säure, bei längerer Erhitzungsdauer „42°-Säure“ von wechselnder Beständigkeit.

b) *Versuche mit 25 mg 68°-Säure.*

Die Schmelzröhrchen waren etwas weiter als bei den oben beschriebenen Versuchen; die Schmelze teilte sich nicht mehr in einzelne Abteilungen. Erhitzungstemperatur 70°. 10 Einzelversuche, von denen auch wieder nur 2 ausführlich beschrieben werden.

Versuch I.

	55 Sek. erhitzt:	Alles geschmolzen: alles erstarrt zu 68°-Säure.
Nochmals	1½ Min. „	Desgleichen.
„	2 „ „	„
„	5 „ „	„
„	10 „ „	„
„	10 „ „	Beim Kühlen wuchsen langsam von oben her, also von den inneren Wänden des

Digitized by Google

Röhrchens, einige durchsichtige bei 42° schmelzende Krystalle in die Schmelze hinein. Als fast die ganze Schmelze zu dieser „42°-Saure" e starrt war, setzte plötzlich vom Boden her, wo die Schmelze noch flüssig geblieben war, Krystallisation ein, die in 2—3 Sekunden die gesamte Masse zu weißen, undurchsichtigen Krystallen vom Schmelzp. 68° erstarren ließ.

Nochmals 1 Min. erhitzt: Beim Kühlen des Schmelzflusses wuchs vom Boden her sofort ein Krystall, der die gesamte Schmelze fast momentan zu 68°-Säure erstarren ließ.

„ 20 „ „ Die inneren Wandungen, also oberhalb der Hauptmasse der Schmelze, überzogen sich mit 42°-Säurekrystallen. Nach 3 Minuten war die gesamte Schmelze zu „42°-Säure" erstarrt. Als das Röhrchen etwa 10 Minuten bei Zimmertemperatur gelegen hatte, zeigte sich plötzlich in der durc h sichtigen krystallinen Masse ein weißer Punkt, von dem aus plötzlich die ganze Masse in weiße undurchsichtige 68°-Säure verwandelt wurde.

Versuch II.

1 Min. erhitzt: Alles geschmolzen: erstarrt nach einigen Sekunden zu 68°-Säure.

Nochmals 2 „ „ Erstarrt nach einigen Sekunden zu 68°-Säure.

„ 5 „ „ Erstarrt nach einigen Sekunden zu 68°-Säure.

„ 10 „ „ Oben entstand ein Krystall der „42° Säure"; als dieser beim Weiterwachsen die Hauptmasse der Schmelze berührt, erstarrt alles sofort zu 68°-Säure.

„ 10 „ „ Von oben setzt Krystallisation der „42°-Säure", ein; nach 3 Minuten die gesamte Masse zu „42°-Säure" erstarrt. Nach einiger Zeit alles wieder 68°-Säure.

„ 10 „ „ Vom Boden her alles zu 68°-Säure erstarrt.

„ 30 „ „ Von oben her Krystallisation der „42°-Säure", gleichzeitig von unten her 68°-Säure. Die 68°-Säure wächst schneller, entsprechend ihrer größeren Krystalli-

Digitized by Google

sationsgeschwindigkeit. Beim Begegnen der sich entgegenwachsenden Krystalle wird die „42°-Säure" von der 68°-Säure vollständig verzehrt.

Die übrigen 8 Portionen zeigen im großen und ganzen das Verhalten der beiden eben geschilderten.

c) *Versuche mit 50 mg 68°-Säure.*

Diese Versuche verliefen ganz ähnlich wie die voraufgehenden. Wesentlich Neues wurde nicht beobachtet Wir verzichten daher auf eine eingehende Beschreibung

Schlußfolgerungen.

1. Die Schmelzen unserer 68°-Säure liefern Erstarrungsprodukte, die wieder nur bei 68° oder bei 42° schmelzen. 58°-Säure wurde nicht beobachtet (Übereinstimmung mit den Versuchen des Abschnitts 5).

2. Die Isomerisation 68°-Säure (flüssig) —➤ 42°-Säure gelingt schneller bei geringen als bei größeren Mengen 68°-Säure (Bestätigung der Resultate Biilmanns und Liebermanns).

3. Die Schmelzflüsse der 68°-Säure erstarren nach *kurzer* Erhitzung zur 68°-Säure, nach *längerer* Erhitzung zur „42°-Säure". (Einfluß der Überhitzungsdauer auf die Isomerisierungsgeschwindigkeit vgl. Abschnitt 5.)

4. Für die Zusammensetzung der Erstarrungsprodukte gilt das in Abschnitt 6 ausgeführte. Die bei 68° schmelzenden Erstarrungsprodukte sind vorwiegend 68°-Säure.

Die bei 42° schmelzenden Erstarrungsprodukte (oben als „42°-Säure" bezeichnet) sind *feste Lösungen* beider Säuren, die sich entweder langsam oder schnell *entmischen*. Die beständigen sind ungesättigt, die unbeständigeren sind entweder nahezu gesättigt oder gesättigt oder gar übersättigt an 68°-Säure. Solch ein übersättigtes Erstarrungsprodukt hat beispielsweise Liebermann[1]) erhalten bei halbstündigem Erhitzen von 150 mg 68°-Säure auf 105°. Es schmolz bei 42—43°, entmischte sich aber

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1030 (1909).

Digitized by Google

bei der Berührung mit einem Platinspatel vollständig zu 68°-Säure.

Ebenso übersättigt ist ein 42°-Säurepräparat gewesen, das von Stobbe und Reuß[1]) aus 1 g eines unterkühlten 68°-Säureschmelzflusses beim Impfen mit 42°-Säure auskrystallisiert war. Dieses Präparat hatte sich schon nach 1—1 1/2 Minuten unter starker Temperaturerhöhung in 68°-Säure umgewandelt. Der letztere Vorgang ist hervorgerufen durch die Entmischung des Präparats. Die Wärmetönung ist aber nicht, wie Stobbe und Reuß annahmen, nur der Umwandlungswärme (42°-Säure → 68°-Säure), sondern nach W. A. Roth[2]) zum weitaus größten Teile der Erstarrungswärme (Schmelze → 42°-Säure, und eventuell Schmelze → 68°-Säure) zuzuschreiben.

5. Wenn Biilmann[3]) schreibt, daß kleine Mengen 68°-Säure bei der Umwandlung zur 42°-Säure „keine Trägheit aufweisen", größere dagegen die „Trägheit" weder durch Temperatursteigerung, noch durch andauerndes Erhitzen einbüßen, so wird diese Behauptung durch die eben geschilderten Ergebnisse widerlegt.

6. Die Tatsache, daß aus dem Schmelzfluß ein und desselben Röhrchens teils bei 42°, teils bei 68° schmelzende Produkte krystallisieren, spricht dafür, daß die Umwandlung 68°-Säure (flüssig) → 42°-Säure nicht in allen Teilen der Schmelze gleichmäßig erfolgt ist, daß also der Schmelzfluß in *einer* Gegend *ärmer*, in *anderer* Gegend *reicher* an 68°-Säure gewesen ist. (Vgl. Abschnitt 5.) Die an 68°-Säure ärmeren, mehr umgewandelten Teile des Schmelzflusses bilden sich nämlich zunächst immer nur in Gegenden geringer Substanzmenge, an den Gefäßwandungen oberhalb des Hauptteils der Schmelze, also dort, wo kleine isolierte Krystallpartikelchen vom Einfüllen her haften geblieben sind.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2743 (1911).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3257 (1911).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 100 (1912).

Digitized by Google

8. Verhalten der Krystalle und der unterkühlten Schmelzen von 42-Säurepräparaten bei — 75°. Erstes Auftreten der 58°-Säure.

Zur Kontrolle der bereits erwähnten Beobachtungen von Stobbe und Reuß und zur Ergänzung der Versuche bei — 14° (Abschnitt 6) haben wir noch das Verhalten der *Krystalle* und der *unterkühlten Schmelzflüsse* von 42°-Säurepräparaten im Äther-Kohlensäuregemisch (— 75°) untersucht.

I. *Krystalle von 42°-Säurepräparaten.*

a) *Krystalle aus dem Schmelzfluß.* Vorgeschichte: 68°-Säureschmelzfluß in zugeschmolzenen Röhrchen 30 Minuten auf 130° erhitzt. 40 Einzelversuche. Nach vorheriger achttägiger Beobachtung bei + 20° und 0° keine Veränderung des Schmelzpunkts zu konstatieren.

Anzahl der Röhrchen	Kühlzeit	Kühltemperatur	Schmelzpunkt nach der Kühlung			
			68°	58°	42°	teils 68° „ 42°
10	2 Min.	— 75°	10 mal	—	—	—
10	3 „	— 75	10 „	—	—	—
10	5 „	— 75	10 „	—	—	—
10	10 „	— 75	10 „	—	—	—

b) *Krystalle aus wäßriger Lösung.* 40 Einzelversuche Nach vorheriger achttägiger Beobachtung bei + 20° und 0° keine Veränderung des Schmelzpunkts zu konstatieren.

Anzahl der Röhrchen	Kühlzeit	Kühltemperatur	Schmelzpunkt nach der Kühlung			
			68°	58°	42°	teils 68° „ 42°
10	2 Min.	— 75°	10 mal	—	—	—
10	3 „	— 75	10 „	—	—	—
10	5 „	— 75	10 „	—	—	—
10	10 „	— 75	10 „	—	—	—

Aus diesen beiden Versuchsreihen folgt, daß die 42°-Säurepräparate der erwähnten Herkunft sich gleich verhalten und daß von beiden bei — 75° schon nach 2 Mi-

Digitized by Google

nuten 100 Proz. *zu 68°-Säure, nicht aber zu 58°-Säure,* entmischt worden sind. Ihre Entmischungsgeschwindigkeit ist bei — 75° weit größer als bei — 14° oder bei 0°. Bei — 14° waren solche Präparate nach 120 Minuten erst zu 25 bzw. 18 Proz., nach 360 Min. erst zu 46 bzw. 33 Proz. entmischt. Bei 0° findet selbst nach 8 Tagen keine Entmischung statt.

Es ist hiermit experimentell bestätigt worden, worauf schon im Abschnitt 4 hingewiesen wurde. Die Entmischungsgeschwindigkeit nimmt mit sinkender Temperatur zu, weil die Löslichkeit der in den 42°-Säurepräparaten enthaltenen 68°-Säure bei tieferer Temperatur geringer wird, weil die Mischbarkeitsgrenze eher überschritten wird, und weil dadurch selbständige Keime der 68°-Säure auftreten, die das ganze Präparat sofort in 68°-Säure umwandeln.

II. *Unterkühlte Schmelzflüsse verschiedener 42°-Säurepräparate.*

Die Schmelzflüsse wurden direkt vor Beginn der Kühlung durch kurzes Eintauchen der Röhrchen mit 42°-Säure in ein Wasserbad von 45° hergestellt. Sie blieben beim Unterkühlen im Äther-Kohlensäuregemisch amorph und wurden erst später bei Zimmertemperatur krystallinisch.[1])

a) *Erstes Präparat.* Vorgeschichte: 68°-Säureschmelzfluß in zugeschmolzenen Röhrchen 5 Minuten auf 110° erhitzt. 20 Einzelversuche.

Anzahl der Röhrchen	Kühlzeit	Kühltemperatur	Schmelzpunkt der Erstarrungsprodukte						
			68°	58°	42°	teils 68° „ 58 „ 42	teils 68° „ 58	teils 68° „ 42	teils 58° „ 42
5	2 Min.	— 75°	3	1	—	—	1	—	—
5	5 „	— 75	3	—	—	1	1	—	—
5	10 „	— 75	4	1	—	—	—	—	—
5	15 „	— 75	4	—	—	1	—	—	—

[1]) Vgl. Stobbe, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2750 (1911).

Digitized by Google

b) *Zweites Präparat.* Vorgeschichte: 68°-Säureschmelzfluß in zugeschmolzenen Röhrchen 30 Minuten auf 130° erhitzt. 40 Einzelversuche.

Anzahl der Röhrchen	Kühlzeit	Kühltemperatur	Schmelzpunkt der Erstarrungsprodukte						
			68°	58°	42°	teils 68° „ 58 „ 42	teils 68° „ 58	teils 68° „ 42	teils 58° „ 42
10	2 Min.	− 75°	1	1	5	—	—	1	2
10	5 „	− 75	2	1	3	—	1	2	1
10	10 „	− 75	4	2	1	—	2	1	—
10	20 „	− 75	4	2	—	—	3	1	—

c) *Drittes Präparat.* Vorgeschichte: Eine aus Wasser krystallisierte Säure, kurz vorher geschmolzen. 40 Einzelversuche.

Anzahl der Röhrchen	Kühlzeit	Kühltemperatur	Schmelzpunkt der Erstarrungsprodukte						
			68°	58°	42°	teils 68° „ 58 „ 42	teils 68° „ 58	teils 68° „ 42	teils 58° „ 42
10	2 Min.	− 75°	1	2	6	—	—	—	1
10	10 „	− 75	2	3	4	—	—	—	1
10	15 „	− 75	3	3	3	—	1	—	—
10	20 „	− 75	5	3	2	—	—	—	—

Aus diesen insgesamt 180 Kühlversuchen folgt:

1. *Krystallinische* 42°-Säurepräparate werden schneller entmischt als deren *unterkühlte Schmelzflüsse.* Die Entmischungsgeschwindigkeit ist ferner abhängig von der *Kühlzeit* und von der *Vorgeschichte* der Präparate. Je länger gekühlt wird, desto größer die Entmischung. Je länger und höher die 68°-Säureschmelzflüsse, aus denen die 42°-Säurepräparate gewonnen wurden, erhitzt worden waren, je *ärmer* also das 42°-Säurepräparat an 68°-Säure ist, desto *langsamer* findet die Entmischung statt. Die lang und hoch erhitzten Schmelzflüsse verhalten sich annähernd so wie die Schmelzflüsse der aus einer Lösung krystallisierten Säure.

Digitized by Google

Die Entmischungen der verschiedenen 42°-Säurepräparate erfolgen also *nicht willkürlich*, sondern nach einer bestimmten *Gesetzmäßigkeit.*

2. Wenn sich somit die voranstehenden Resultate auch eng an die Ergebnisse der Kühlversuche bei — 14° (vgl. Abschnitt 6) angliedern, so hat sich doch ein *sehr bemerkenswerter Unterschied* gezeigt, nämlich das Auftreten der 58°-Säure bei — 75°. Diese Säure wurde hier zum allerersten Male nach etwa anderthalbjährigem Arbeiten mit den beiden anderen Säuren beobachtet, und zwar nicht nur für sich allein in einzelnen Röhrchen, sondern auch neben 68°-Säure, ja selbst neben 68°-Säure und „42°-Säure" in ein und demselben Röhrchen.

Wenn das Auftreten der 68°-Säure auf Entmischung der in den Mischkrystallen gelöst enthaltenen 68°-Säure beruht, muß das Auftreten der 58°-Säure bei gleichen Bedingungen auf derselben Ursache beruhen. 58°-Säure muß in den Mischkrystallen gelöst vorhanden gewesen sein, entweder von dem Gieselschen Präparate her (vgl. die Einleitung), oder, was wahrscheinlicher ist, durch spontane Umwandlung 42°-Säure (fest) → 58°-Säure (fest) allmählich entstanden (hierüber vgl. die folgenden Abschnitte). Wenn die 58°-Säure bei unseren bisherigen Untersuchungen nicht beobachtet worden ist, so liegt das eben an ihrer relativ geringen Quantität und an dem Überwiegen der gleichfalls gelösten 68°-Säure. Bei den Kühlversuchen sind nun aber die Bedingungen für das Auftreten beider Säuren besonders günstig. Denn wie die 68°-Säure wird auch die 58°-Säure bei tieferer Temperatur eine geringere Löslichkeit in den Mischkrystallen haben. Ein 42°-Säurepräparat kann sich daher entweder zur 68°-Säure oder zur 58°-Säure[1]) entmischen. Daß gerade die starke Kühlung der unterkühlten 42°Säure*schmelzflüsse* besonders günstig

[1]) Eine solche 58°-Säure ist eine feste Lösung mit 68°-Säure; sie wird bei längerer Kühlung entmischt zu 68°-Säure. Siehe folgende Abschnitte.

Digitized by Google

für die Erlangung der 58°-Säure ist und daß die letztere bisher nicht bei unterkühlten 42°-Säure*krystallen* aufgetreten ist, steht in völliger Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen von Stobbe und Reuß.[1])

3. Nachdem diese äußerlich als *Umwandlung* erscheinenden Reaktionen durch die experimentell begründete Entmischungstheorie gedeutet worden sind, werden die früher zur Erklärung dieser Vorgänge aufgestellten Hypothesen hinfällig, so z. B. Liebermanns[2]) Vermutung, daß in einem erstarrten Schmelzflusse der 68°-Säure *neben* fester 42°-Säure noch unterkühlte Schmelzen von 68°-Säure oder 58°-Säure existieren könnten, und daß diese bei längerem Kühlen und allmählichem Erstarren die Umwandlung der 42°-Säure in 68°-Säure bzw. 58-Säure herbeiführten. Die 68°-Säure und die 58°-Säure lagern nach unserer Auffassung nicht *neben* den 42°-Säurekrystallen, sondern sind *in* den 42°-Säurekrystallen gelöst. Ebenso widerlegt wird die frühere Vermutung Stobbes[3]), nach der eine durch die starke Wärmeentziehung bedingte Volumverminderung der Krystalle die mit großer Spannung zusammengehaltenen Moleküle der labileren Säuren zur beschleunigten Umlagerung in Gebilde der stabilen 68°-Säure veranlasse.

4. Schließlich sind auch die Kruytschen[4]) Deutungen dieser Vorgänge nach der von ihm erweiterten Tammannschen Theorie der spontanen Umwandlungen nicht mehr, oder wenigstens nicht mehr allein stichhaltig. Nach dieser Theorie wird der Mechanismus der spontanen Krystallisation in zwei Teilprozesse, in einen der Kernbildung und einen zweiten des Krystallisationswachstums zerlegt. Da nun die Geschwindigkeit des ersten Prozesses mit fallender Temperatur zunimmt, und da nach einer willkürlichen Annahme bei diesen tiefen

[1]) a. a. O.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1033 Anm. 1 (1909).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2745 ff. (1911).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3108 ff. (1911).

Digitized by Google

Temperaturen die Kernzahl der 58°-Säure und der 68°-Säure diejenige der 42°-Säure übertreffen soll, so soll hierdurch das Auftreten der höher schmelzenden Säuren erklärt sein. Die Kruytsche bei tiefer Temperatur bevorzugte Kernbildung der 58°-Säure und der 68°-Säure ist nach unserer Theorie nichts anderes, als das Auskrystallisieren dieser Säuren aus ihrer übersättigten festen Lösung. Kruyt schreibt ja selbst, daß ein von Stobbe[1]) beschriebener Versuch selbstverständlich dadurch erklärt werden könnte, daß jene 42°-Säure „mit Kernen der 68°-Säure imprägniert sei". Eine mit 68°-Säure imprägnierte 42°-Säure ist aber eben eine feste Lösung der beiden Mischkomponenten.

Kapitel II.

Beziehungen der 58°-Säure zur 68°-Säure und zur 42°-Säure.

Die 58°-Säure wird erst jetzt abgehandelt, weil sie bei unseren Untersuchungen eine Sonderstellung eingenommen hat. Sie ist, bei Abwesenheit von Keimen, niemals als direktes Umwandlungsprodukt der 68°-Säure beobachtet worden und trat nur in ganz vereinzelten Fällen beim Kühlen des Schmelzflusses der 42°-Säure auf $-75°$ auf. Schon dieser Umstand läßt darauf schließen, daß die 58°-Säure ein von der 68°-Säure und 42°-Säure chemisch verschiedenes Individuum, und nicht bloß eine besondere Erstarrungsform einer trimorphen cis-Zimtsäure oder einer dimorphen Isozimtsäure[2]) ist. Um nun diese Annahme weiter zu stützen und experimentelle Beweise für die Isomerie mit den beiden anderen Säuren zu erbringen, haben wir auch die 58°-Säure nach den oben angegebenen Methoden untersucht. Hierbei mußte besonders berücksichtigt werden, daß die 58°-Säure (fest) sowohl durch Keime der 68°-Säure als auch durch starke

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2751 (1911).

[2]) Stobbe, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2753 (1911).

Digitized by Google

Abkühlung in 68°-Säure übergeführt wird. (Vgl. die Einleitung.)

Die 58°-Säure wurde dargestellt durch Animpfen der unterkühlten oder der in Wasser suspendierten Schmelzflüsse von 42°-Säurepräparaten, die ihrerseits aus hocherhitzter 68°-Säure gewonnen worden waren. Als Impfmaterial diente ein Biilmannsches Präparat der 58°-Säure. Man erhält auf diese Weise zwei Präparate, erstens „58°-Säure (fest) aus dem Schmelzfluß krystallisiert", zweitens „58°-Säure (fest) aus Lösung krystallisiert".

9. Lösungen der 58°-Säure.

Um zu ermitteln, ob die 58°-Säure unverändert aus ihren Lösungen auskrystallisiert, haben wir, wie bei den oben beschriebenen isomeren Säuren zwei Versuchsanordnungen gewählt (vgl. Abschnitt 2).

Erste Versuchsanordnung: 58°-Säure bei verschiedenen Temperaturen in einem zugeschmolzenen Glasrohr umkrystallisiert. Hierbei ist zu bemerken, daß die 58°-Säure bei Gegenwart von Wasser oder Petroläther bereits bei 40—42° schmilzt.

Anzahl der Röhrchen mit 58°-Säure	Lösungsmittel	Lösung 7 Stunden erhitzt auf	Schmelzpunkt der auskrystallisierten Säure	
			58°	42°
5	Wasser	35°	5 mal	—
5		55	5 „	—
5		70	4 „	1 mal
5	Petroläther	35°	5 mal	—
5		55	4 „	1 mal
5		70	4 „	1 „

Zweite Versuchsanordnung: 58°-Säure aus Petrolätherlösung in einem geschlossenen zweischenkeligen Gefäß (Fig. 2, im Abschnitt 2) bei 35° umkristallisiert. Bei 10 Einzelversuchen wurde ausnahmslos 58°-Säure erhalten.

Digitized by Google

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß die 58°-Säure unverändert umkrystallisiert werden kann, vorausgesetzt, daß bei diesem Vorgang kein vorheriges Überschmelzen ihrer Krystalle stattfindet. Tritt dieses ein, so kann 42°-Säure als Krystallisationsprodukt auftreten. Wir können daher die Vorsichtsmaßregel Erlenmeyers jun.[1]), die 58°-Säure nur durch Verwertung der Handwärme umzukrystallisieren, durchaus empfehlen.

Da hiernach die 58°-Säure unter genau erkannten Bedingungen in ihren Lösungen ihre Individualität bewahrt und da das gleiche für die 68°- und für die 42°-Säure gilt, so sind die Lösungen der drei Säuren trotz der gleichen Lichtabsorption und trotz ihrer gleichen elektrischen Leitfähigkeit[2]) doch verschieden.

Alle drei Säuren sind drei chemisch verschiedene isomere Verbindungen.

10. Lösungsgemische und Mischkrystalle der 58°-Säure und der 68°-Säure.

Die 58°-Säure wurde hergestellt durch Impfen eines 42°-Säureschmelzflusses. Die Versuchsanordnung bei der Bereitung der Lösungsgemische war die gleiche wie bei den entsprechenden Versuchen mit 68°-Säure und 42°-Säure (vgl. Abschnitt 3).

Erste Versuchsreihe.

Die 68°-Säurelösung wurde *auf einmal* zur 58°-Säurelösung gegeben.

Versuch	Komponenten des Lösungsgemisches		Schmelzpunkt des Verdampfungsrückstandes
	58°-Säure	68°-Säure	
1	98,5 Proz.	1,5 Proz.	58°
2	97,0 „	3,0 „	58
3	95,5 „	4,5 „	58
4	93,0 „	7,0 „	68

[1]) a. a. O. S. 329 und 332.

[2]) Vgl. die Einleitung.

Digitized by Google

Der Versuch wurde noch zweimal wiederholt. Hierbei trat schon nach Zusatz von 4,5 Proz. 68°-Säure die 68°-Säure als Verdampfungsrückstand auf.

Zweite Versuchsreihe.

Portionsweiser Zusatz der 68°-Säurelösung zur 58°-Säurelösung. Bei 23 Einzelversuchen bewirkte ein Zusatz von insgesamt 3,5—4,5 Proz. 68°-Säure die Umwandlung der 58°-Säure in 68°-Säure. Waren weniger als 3,5 Proz. 68°-Säure zugesetzt, so zeigte der Verdampfungsrückstand den Schmelzp. 58°, waren mehr als 4,5 Proz. 68°-Säure zugesetzt, so schmolz der Verdampfungsrückstand bei 68°.

Die bei 58° schmelzenden Verdampfungsrückstände sind *feste Lösungen* oder *Mischkrystalle* mit begrenztem Gehalt an 68°-Säure. Für solche Präparate gilt mutatis mutandis genau dasselbe, wie für die Mischkrystalle aus 42°- und 68°-Säure (Abschnitt 4). Wir verweisen daher auf die dortigen Erörterungen und fügen nur noch hinzu, daß wir die bei 58° schmelzenden festen Lösungen fortan als 58°-Säurepräparate oder kürzer als „58°-Säure" bezeichnen werden. Handelt es sich um die bei 58° schmelzende chemisch einheitliche Isozimtsäure, so wird weiterhin von 58°-Säure gesprochen.

Daß die die Umwandlung der 58°-Säure bewirkenden Mengen 68°-Säure nicht genau übereinstimmen, hängt außer anderem damit zusammen, daß die 42-Säurepräparate, aus deren Schmelzfluß die 58°-Säure erhalten wurde, Mischkrystalle sind, die je nach ihrer Vorgeschichte mehr oder weniger 68°-Säure enthalten. Diese etwas ungleichen, jeweilig vorhandenen 68°-Säurequantitäten werden von den durch bloße Impfung hergestellten 58°-Säurepräparaten übernommen. Die von uns verwendeten 58°-Säurepräparate sind daher schon von Anfang an Mischkrystalle mit ein wenig schwankendem Gehalt an 68°-Säure.

Dritte Versuchsreihe.

Nach den Versuchen der beiden vorigen Reihen scheint der zur Entmischung der 58°-Säurepräparate

Digitized by Google

nötige Zusatz von 68°-Säure etwas größer zu sein, als bei den 42°-Säurepräparaten. Um dies sicher zu entscheiden, wurden Parallelversuche auf folgende Weise ausgeführt. In 2 Gefäßen befanden sich zwei genau gleiche unter den gleichen Bedingungen hergestellte 42°-Säurepräparate. Das eine wurde durch Impfen in 58°-Säure übergeführt. Beide Präparate, das 42°-Säurepräparat und das 58°-Säurepräparat, wurden gelöst und zu beiden Lösungen portionsweise so lange 68°-Säurelösung hinzugefügt, bis als Verdampfungsrückstand der Lösungsgemische 68°-Säure erhalten wurde. Im ganzen wurden 10 solcher Parallelversuche ausgeführt.

Versuchsnummer	Umwandlung in 68°-Säure nach Zusatz von Proz. 68°-Säure	
	zum 42°-Säurepräparat	zum 58°-Säurepräparat
1	2,0 Proz. 68°-Säure	2,25 Proz. 68°-Säure
2	2,2 „ „	2,6 „ „
3	3,1 „ „	4,2 „ „
4	2,9 „ „	4,6 „ „
5	3,1 „ „	3,0 „ „
6	3,3 „ „	4,0 „ „
7	3,2 „ „	3,0 „ „
8	3,5 „ „	3,5 „ „
9	3,5 „ „	3,7 „ „
10	3,0 „ „	3,0 „ „

Obwohl auch Ausnahmen beobachtet sind, spricht doch die Mehrzahl der Versuche dafür, daß die Entmischung der 58°-Säurepräparate zur 68°-Säure erst nach einem größeren Zusatz von 68°-Säure erfolgt als bei der 42°-Säure; bei der 58°-Säure nach einem Zusatz von durchschnittlich 4 Proz., bei der 42°-Säure schon bei durchschnittlich 3,5 Proz. 68°-Säure. Die 58°-Säure (fest) kann also mehr 68°-Säure lösen als die 42°-Säure (fest). Oder mit anderen Worten: die Mischbarkeitsgrenze der festen Lösung aus 68°- und 58°-Säure wird erst nach einem größeren Zusatz von 68°-Säure überschritten, als die Mischbarkeitsgrenze einer festen Lösung

Digitized by Google

aus 68°- und 42°-Säure. Da nun also die 58°-Säure mit der 68°-Säure *andere flüssige Lösungsgemische und andere feste Lösungen* bildet als die 42°-Säure mit der 68°-Säure, *so muß die 58°-Säure mit der 42°-Säure isomer sein. Und da ferner die 42°-Säure mit der 68°-Säure isomer ist, sind natürlich auch alle drei Säuren untereinander isomer.*

11. Verhalten von 58°-Säurepräparaten bei tiefer Temperatur.

Stobbe und Reuß[1]) berichten, daß 58°-Säurekrystalle bei — 80° und bei — 180° spontan in 68°-Säure übergehen. Zur Bestätigung und Ergänzung dieser Beobachtungen haben wir die folgenden 100 Einzelversuche bei — 14° und bei — 75° ausgeführt. Die Versuchsanordnung war die gleiche, wie für die 42°-Säurepräparate (Abschnitt 8).[2]) Die Versuchsobjekte hatten nach

Anzahl der Röhrchen	Kühlzeit	Kühltemperatur	Schmelzpunkt nach der Kühlung			
			68°	58°	42°	teils 68° „ 58°
10	1 Std.	— 14°	—	10 mal	—	—
10	2 „	— 14	—	10 „	—	—
10	4 „	— 14	—	10 „	—	—
10	6 „	— 14	2 mal	8 „	—	—
10	8 „	— 14	2 „	8 „	—	—
10	½ „	— 75	—	10 „	—	—
10	1 „	— 75	—	10 „	—	—
10	3 „	— 75	—	9 „	—	1 mal
10	5 „	— 75	1 mal	9 „	—	—
10	8 „	— 75	3 „	6 „	—	1 mal

[1]) a. a. O., vgl. die Einleitung.

[2]) In diesem Abschnitte wurde nicht nur über die Kühlung der 42°-Säure*krystalle*, sondern auch über das Verhalten von deren *unterkühlten Schmelzflüssen* bei tiefer Temperatur berichtet. Eine Untersuchung des unterkühlten Schmelzflusses der 58°-Säure bei tiefen Temperaturen ist zwecklos, weil, wie im folgenden Abschnitt gezeigt werden wird, die 58°-Säure beim Schmelzen zur 42°-Säure isomerisiert wird.

Digitized by Google

achttägigem Verweilen bei + 20° und nach gleicher Zeit bei 0° keine Änderung des Schmelzpunktes erfahren.

Aus diesen Versuchen folgt:

1. Bei genügend tiefer Temperatur und bei ausreichender Kühlzeit findet ein Übergang der 58°-Säure (fest) → 68°-Säure statt. Da ein 58°-Säurepräparat eine feste Lösung mit 68°-Säure darstellt, so beruht auch diese „Umwandlung" auf einer *Entmischung.* Die *Entmischungsgeschwindigkeit* nimmt zu mit sinkender Temperatur; die Entmischung wird vollständiger mit zunehmender Kühlzeit.

2. *Vergleich der Entmischungsgeschwindigkeiten der 58°- und der 42°-Säurepräparate.* Die Entmischungen der 58°-Säurepräparate verlaufen bei — 75° in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen von Stobbe und Reuß viel langsamer als die der 42°-Säurepräparate bei gleichen Bedingungen. So sind z. B. bei — 75° von 58°-Säurepräparaten nach 5 Stunden Kühlzeit erst 10 Proz., von 42°-Säurepräparaten nach 10 Minuten Kühlzeit bereits 100 Proz. zu 68°-Säure entmischt.

3. *Die Gesetzmäßigkeiten, nach denen die Entmischungen verlaufen (sub 1), ferner die von den 42°-Säurepräparaten verschiedenen Entmischungsgeschwindigkeiten (sub 2) zeigen, daß die 58°-Säure ein von der 68°- und 42°-Säure chemisch verschiedenes Individuum ist. Die 58°-Säure ist also auch hiernach isomer mit den beiden anderen Säuren.*

12. Gesetzmäßigkeiten bei der Umwandlung 58°-Säure (flüssig) in 42°-Säure.

Aus den Arbeiten Biilmanns und Liebermanns ist bekannt, daß die 58°-Säure beim Schmelzen in 42°-Säure umgewandelt wird. Wir haben diesen Vorgang in ganz analoger Weise wie bei der Umwandlung 68°-Säure (flüssig) ⟶ 42°-Säure (Abschnitt 5) systematisch verfolgt. Das Ausgangsmaterial war eine „aus Lösung krystallisierte 58°-Säure".

Digitized by Google

Einfluß der Überhitzungsdauer. Bei diesen und den folgenden Versuchen hatten sich die Schmelzen einiger Röhrchen in durch Luftblasen getrennte Abteile gesondert, die nach dem Erstarren teils bei 42°, teils bei 58° schmolzen. Wir haben hier also analoge Erscheinungen wie bei den Schmelzflüssen der 68°-Säure und verweisen daher auf die gegen Ende des Abschnittes 6 ausgeführten Betrachtungen. Solche Präparate sind in der vorletzten Spalte verzeichnet; bei der Angabe der Prozentzahlen ist der Inhalt solcher Röhrchen zu je 50 Proz. der beiden Säuren angenommen worden.

Erste Versuchreihe. 70 Einzelversuche.

Anzahl der Röhrchen	Überhitzungs-		Schmelzpunkt der Erstarrungsprodukte				„42°-Säure" in Proz. der Gesamtfälle
	dauer	temperatur	42°	58°	68°	teils 58° „ 42	
10	1 Min.	60°	1 mal	7 mal	—	2 mal	25 Proz.
10	2 „	60	2 „	7 „	—	1 „	27 „
10	3 „	60	2 „	6 „	—	2 „	33 „
10	5 „	60	3 „	7 „	—	—	30 „
10	10 „	60	5 „	5 „	—	—	50 „
10	20 „	60	5 „	3 „	—	2 mal	58 „
10	30 „	60	5 „	1 „	—	4 „	64 „

Durchschnittliches Verhalten der 58°-Säure (flüssig) bei steigender Überhitzungsdauer. 387 Einzelversuche.

Anzahl der Röhrchen	Überhitzungs-		„42°-Säure" in Proz. der Gesamtfälle
	dauer	temperatur	
53	1—2 Min.	60°	10—25 Proz.
67	2—3 „	60	25—35 „
63	3—5 „	60	30—60 „
70	5—10 „	60	40—70 „
65	10—20 „	60	50—75 „
43	20—30 „	60	50—80 „
26	etwa 1 Stunde	60	über 70 „

Digitized by Google

Einfluß der Überhitzungstemperatur. Übersicht aus 200 Versuchen.

Anzahl der Röhrchen	Überhitzungs- dauer	Überhitzungs- temperatur	Schmelzpunkt der Erstarrungsprodukte 42°	58°	68°	teils 42° „ 58°	„42°-Säure" in Proz. der Gesamtfälle
10	1 Min.	60°	2 mal	6 mal	—	2 mal	33 Proz.
10	2 „	60	2 „	4 „	—	4 „	44 „
10	5 „	60	2 „	4 „	—	4 „	44 „
10	10 „	60	4 „	4 „	—	1 „	50 „
10	30 „	60	4 „	3 „	—	3 „	53 „
10	1 Min.	80°	2 mal	7 mal	—	1 mal	30 Proz.
10	2 „	80	2 „	5 „	—	3 „	38 „
10	5 „	80	3 „	3 „	—	4 „	50 „
10	10 „	80	3 „	2 „	—	5 „	60 „
10	30 „	80	3 „	3 „	—	4 „	50 „
10	1 Min.	110°	4 mal	5 mal	—	1 mal	45 Proz.
10	2 „	110	4 „	6 „	—	—	40 „
10	5 „	110	3 „	1 „	—	6 mal	60 „
10	10 „	110	5 „	3 „	—	2 „	60 „
10	30 „	110	5 „	2 „	—	3 „	60 „
10	1 Min.	130°	6 mal	2 mal	—	2 mal	65 Proz.
10	2 „	130	5 „	—	—	5 „	70 „
10	5 „	130	7 „	—	—	3 „	70 „
10	10 „	130	6 „	1 mal	—	3 „	70 „
10	30 „	130	8 „	2 „	—	—	80 „

Aus diesen 657 Einzelversuchen geht hervor, daß die 58°-Säure nicht durch das bloße Schmelzen in 42°-Säure übergeht, sondern das vielmehr *diese Umwandlung gesetzmäßig abhängig ist von der Zeit und der Temperatur, bei der die Schmelze flüssig erhalten bleibt.* Je höher und je länger ein Schmelzfluß erhitzt wird, desto größer die Ausbeute an den bei 42° schmelzenden Erstarrungsprodukten, je niedriger und je kürzer die Erhitzung, desto reichlicher die Bildung der bei 58° schmelzenden Erstarrungsprodukte. Die Reaktion 58°-Säure (flüssig) → 42°-Säure ist daher eine Zeitreaktion. *Die beiden Säuren*

Digitized by Google

sind zwei chemisch verschiedene, isomere Verbindungen, aus demselben Grunde, aus dem die 68°-Säure und die 42°-Säure isomer sind. Auch hier wird also das höher schmelzende Isomere in flüssiger Phase in das niedrig schmelzende metastabile umgelagert (vgl. Abschnitt 5).

Dieses Ergebnis veranlaßt uns auf eine Hypothese Biilmanns[1]) einzugehen, durch welche das verschiedene Verhalten des 68°-Säureschmelzflusses und des 58°-Säureschmelzflusses beim Erstarren erklärt werden soll, d. h. also die Tatsache, daß 68°-Säureschmelzfluß teils 42°-Säure, teils 68°-Säure liefert, während 58°-Säureschmelzfluß nach Biilmann nur 42°-Säure gibt. Ein 68°-Säureschmelzfluß passiere beim Abkühlen das Temperaturintervall von 68 bis 60°, das von der nur eben geschmolzenen 58°-Säure beim Abkühlen nicht passiert werde. Während dieser Passage der 8° entständen diejenigen Keime, welche „die Rezidive" des 68°-Säureschmelzflusses, d. h. das Wiederauftreten der 68°-Säure verursachen. Die 58°-Säure müßte beim Erhitzen auf etwa 70° und bei nachherigem Abkühlen sich ähnlich wie die 68°-Säure verhalten, also auch zu 68°-Säure erstarren. Daß dies nicht der Fall, ist mit aller Sicherheit aus den obigen und den früheren Überhitzungsversuchen bei z. B. 110° oder 130° erwiesen. Die Hypothese Biilmanns, die eine Stütze für die Trimorphie der cis-Zimtsäure sein sollte, ist somit widerlegt.

13. Mischkrystalle der 58°-Säure und der 42°-Säure.

Die aus 58°-Säureschmelzflüssen erhaltenen 42°-Säurepräparate sind unter sich nicht gleich; sie verwandeln sich bei gewöhnlicher Temperatur teils sehr schnell, teils sehr langsam in 58°-Säure. Einige sind nur für Minuten, andere für Jahre beständig. Sie sind daher Mischkrystalle mit wechselnden Anteilen der isomeren Säuren. *Ihre unter sich abweichende Entmischungsgeschwindigkeit hängt ab von ihrer Vorgeschichte*, d. h. von der Über-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 44, 3157 (1911).

Digitized by Google

hitzungsdauer und der Überhitzungstemperatur des zu ihrer Bildung dienenden Schmelzflusses. Höher und länger erhitzte Schmelzflüsse liefern *beständigere* 42°-Säurepräparate, weil relativ viel 58°-Säure *vernichtet* wurde. Tiefer und kurz erhitzte Schmelzflüsse liefern *unbeständige*, leicht entmischbare 42°-Säurepräparate, weil viel 58°-Säure *erhalten geblieben* ist.

Aus den obigen Tabellen ist zu ersehen, daß die 657 Schmelzflüsse der 58°-Säure immer nur 42°-Säure oder 58°-Säure, niemals 68°-Säure geliefert haben. Berücksichtigen wir ferner, daß die auf diese Weise gewonnenen 42°-Säurepräparate bei gewöhnlicher Temperatur immer nur in 58°-Säure übergehen, während die aus 68°-Säure gewonnenen 42°-Säurepräparate ausnahmslos in 68°-Säure verwandelt werden, so kommen wir zu einem sehr wichtigen Schlusse:

Die aus 68°-Säure (flüssig) und die aus 58°-Säure (flüssig) erhaltenen 42°-Säurepräparate können nicht identisch sein. Sie sind verschieden durch die relative Menge der Mischkomponenten. Die ersten enthalten neben der 42°-Säure noch die Reste der 68°-Säure, die beim Erhitzen des Schmelzflusses übrig geblieben sind. Die anderen enthalten neben 42°-Säure noch die beim Schmelzen übrig gebliebenen Reste der 58°-Säure, ferner aber auch noch kleine Reste der in der ursprünglichen 58°-Säure vorhandenen und nicht vernichteten 68°-Säure.

Unsere Deutung der Umwandlungsvorgänge der Allo- und Isozimtsäuren durch die Existenz fester Lösungen, und unsere Erklärung der Abhängigkeit des Verhaltens dieser Stoffe von der jeweiligen Zusammensetzung dieser Lösungen stehen nicht vereinzelt da. So sind nach Kruyt[1]) die verschiedenen Eigenschaften des Schwefels Funktionen seiner Vorgeschichte. Geschmolzener Schwefel liefert beim Erstarren ein Gemisch von amorphem und krystallinem Schwefel, je nach der erreichten Temperatur.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **64**, 513 (1908).

Digitized by Google

Die Entmischung bei fallender Temperatur, die Form der Gleichgewichtskurve, die Unabhängigkeit des Schmelzpunktes von der Gegenwart amorphen Schwefels, sobald der Gehalt etwa 4 Proz. überschreitet, bewegen Kruyt, ein labiles Gebiet begrenzter Mischbarkeit der beiden Modifikationen anzunehmen.

A. Smits[1]) geht in seiner „neuen Theorie der Erscheinung Allotropie“ noch weiter und erklärt, daß für alle monotropen und enantiotropen Stoffe (z. B. Quecksilberjodid, Schwefel und Phosphor) der Dampf, die Flüssigkeit oder die feste Phase im stabilen Zustand aus einem innerlichen Gleichgewicht zwischen verschiedenen Molekülarten besteht.

14. Die „Reinheit“ der drei isomeren Säuren.

A. *Die „Reinheit“ der 42°- und der 58°-Säure.* Aus allen bisherigen Tatsachen darf man folgern, daß die 42°- und die 58°-Säure in absolut „reinem“ Zustande nicht zu erhalten sind. Der Grund hierfür liegt zunächst darin, daß diese beiden metastabilen Säuren häufig nur indirekt durch Überhitzen der geschmolzenen 68°-Säure hergestellt werden und daß dieser Isomerisationsvorgang auch bei höchst zulässiger Temperatur nicht vollständig ist und vielleicht auch nie vollständig sein kann. Ist es doch möglich, daß in den Schmelzflüssen Gleichgewichte zwischen allen drei Säuren existieren mit allerdings sehr starker Hinneigung zu dem metastabileren 42°-Isomeren. Eine solche Anschauung[2]) würde der eben erwähnten Smitsschen Theorie entsprechen. Wir sind bisher nicht darauf eingegangen (auch nicht in den Abschnitten 5, 6 und 12), weil wir keine experimentellen Stützen für eine solche Hypothese haben und weil unsere

[1]) Zeitschr physik. Chem. **76**, 421 (1911); vgl. ferner Smits und Leeuw, ebenda **77**, 367 (1911).

[2]) Man kann solche Hypothesen natürlich auch auf die Lösungen anwenden. Wir haben aber auch hiervon aus den oben angeführten Gründen Abstand genommen.

Digitized by Google

Beweisführung für die Isomerie der drei Säuren durch das Vorhandensein solcher Gleichgewichte in keiner Weise berührt wird.

Werden die metastabilen Säuren unter den von uns angegebenen Bedingungen umkrystallisiert, oder werden sie ohne Vermittlung der 68°-Säure direkt aus Naturprodukten oder aus α-Bromallozimtsäure oder durch Halbreduktion der Phenylpropiolsäure oder durch Ultraviolettbelichtung der Zimtsäure gewonnen, so können die Verhältnisse günstiger liegen. Dies gilt namentlich für die zuletzt genannte Lichtreaktion, bei der nach Stoermers[1]) wiederholten Versuchen bisher nur 42°- und 58°-, nie aber 68°-Säurepräparate aufgetreten sind. Wenn nun die nach dieser Methode gewonnenen Säurepräparate auch arm an 68°-Säure gewesen sind, so sind sie, wie alle anderen analogen Präparate nicht als absolut rein zu bezeichnen, weil ja 42°-Säure (fest) und 58°-Säure (fest) sich unaufhaltsam in die stabile 68°-Säure umlagern. — *Herkunft und Alter, kurz die Vorgeschichte bestimmen die Zusammensetzung d. h. den Grad der „Reinheit" eines 42°- oder eines 58°-Säurekrystalls.*

B. *Die „Reinheit" der 68°-Säure.* Da die metastabilen Säuren sich unweigerlich in die stabile 68°-Säure umlagern und da die 68°-Säure die geringste Löslichkeit[2]) hat, kann für die letztere ein hoher Grad von Reinheit durch Umkrystallisieren erreicht werden. *Eine genügend alte 68°-Säure wird praktisch rein sein.* Ob dies aber auch in theoretischer Hinsicht zutrifft, ist fraglich, da auch ein ganz stabiler 68°-Säurekrystall nach der Smitsschen Auffassung als eine im Gleichgewicht befindliche feste Lösung mit geringen Anteilen der metastabilen Säuren angesehen werden kann.

Aus allen diesen Überlegungen geht hervor, daß die Zusammensetzung der drei Säurepräparate niemals mit

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4869 (1909) und **44**, 666 (1911).

[2]) J. Meyer, Zeitschr. f. Elektrochem. **17**, 978 (1911).

Digitized by Google

absoluter Sicherheit zu kontrollieren ist. Man wird deshalb auch bei etwaiger Wiederholung *unserer* Versuche, trotz peinlichster Einhaltung der gleichen Bedingungen niemals die zahlenmäßig gleichen Resultate erhalten. Nur eine große Zahl von Versuchen, die Betrachtung einer großen Summe von Versuchsergebnissen wird zu dem gleichen Gesamtresultate führen. Ferner kann man auch die vielen Unstimmigkeiten und Widersprüche, die sich aus den Resultaten aller *anderen* Forscher allmählich herausgebildet haben, im *einzelnen* nicht beurteilen. Wir gehen daher auch nicht weiter auf *Einzel*fälle ein und glauben hiermit im Sinne Biilmanns zu handeln, der nicht alle Angaben in seinen und Liebermanns Arbeiten über die cis-Zimtsäuren ohne weiteres für zu Diskussionen brauchbar hält.[1])

Nur auf einige jüngst von Erlenmeyer jun.[2]) beobachtete Erscheinungen möchten wir gerade an dieser Stelle aufmerksam machen. Dieser Forscher hat aus der 68°-Säure zwei in Löslichkeit und Drehungsvermögen verschiedene Brucinsalze erhalten, von denen das eine krystallinisch, das andere amorph ist. Die Zerlegung dieser Salze hat zunächst die bekannte 42°-Säure, ferner *drei* 58°-Säuren (eine holoedrische, eine zweite rechtshemiedrische monokline und eine dritte trikline) und schließlich *zwei* 68°-Säuren (eine holoedrische und eine hemiedrische) ergeben. Die Existenz mehrerer Brucinsalze kann, wie schon Erlenmeyer jun. hervorhebt, als ein Beweis für die Isomerie der Allo- und Isozimtsäuren gelten, vorausgesetzt, daß das amorphe Salz eine chemisch einheitliche Verbindung ist. Ob aber die zweite und dritte 58°-Säure, sowie die zweite 68°-Säure neue Modifikationen oder gar neue Isomere der bekannten Allo- und Isozimtsäuren repräsentieren, bleibe dahingestellt. Vielleicht liegen in den bisher nur krystallographisch

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3157 (1911).
[2]) Bioch. Zeitschr. **34**, 342 (1911).

Digitized by Google

verschiedenen, aber gleich schmelzenden Objekten nur Mischkrystalle mit wechselnden Anteilen der Mischkomponenten vor, also mehr oder weniger „reine“ 58°- und 68°-Säurepräparate.

15. Keimwirkungen.

Bei allen Versuchen mit den cis-Zimtsäuren muß auch die Keimwirkung berücksichtigt werden, die tatsächlich, wenn vielleicht auch nicht in dem Maße wie Biilmann meint, ihre störende Wirkung äußert. Man hat früher angenommen, daß eine Infektion der labileren krystallinischen Isomeren immer nur durch die in der Luft schwebenden oder äußerlich an den Gegenständen haftenden Keime der stabileren Säuren hervorgerufen würde. Nach unseren Erfahrungen macht sich aber neben dieser *äußeren* noch eine Art „*innerer* Keimwirkung“ geltend, und zwar um so unheilvoller, weil wir unsere Präparate nicht dagegen schützen können. Wir wollen versuchen, das vereinte Wirken dieser beiden Keimsorten an einem 42°-Säurekrystall zu erläutern.

Ein solcher Krystall, immer eine feste Lösung von 58°- und 68°-Säure in der weitaus überwiegenden 42°-Säure repräsentierend, kann in *vier* prinzipiell verschiedenen Zuständen existieren.

I. Ungesättigt für 68°- und für 58°-Säure.
II. Gesättigt bzw. übersättigt für 68°- und für 58°-Säure.
III. Gesättigt oder übersättigt für 68°-Säure, ungesättigt für 58°-Säure.
IV. Ungesättigt für 68°-Säure, gesättigt oder übersättigt für 58°-Säure.

Kategorie I. Voraussetzung A. Der Versuchskrystall sei vollkommen abgeschlossen von der äußeren Atmosphäre.

Der Krystall wird so lange unverändert bleiben, bis die spontanen Reaktionen 42°-Säure (fest) ⟶ 68°-Säure (fest) oder 58°-Säure (fest) ⟶ 68°-Säure (fest) zur

Digitized by Google

Übersättigung, Entmischung und Absonderung des ersten selbständigen 68°-Säurekryställchens führen. In diesem Momente wird der Versuchskrystall angeimpft und zerstört unter Bildung von 68°-Säure. Hier liegt also lediglich eine Keimbildung von *innen* heraus, eine „*innere* Keimwirkung" vor, die lange latent bleiben kann. Man hat solche Vorgänge häufig als „*ungewollte Impfungen*" bezeichnet, trotzdem man sorgfältig jeden äußeren Impfkrystall ausgeschlossen hatte.

Voraussetzung B. Der Versuchskrystall werde von einem 68°-Säurekeim berührt.

Beide Objekte bleiben so lange ungeändert nebeneinander, bis der Versuchskrystall im Laufe der Zeit für 68°-Säure oder 58°-Säure gesättigt wird. Tritt der erste Zustand ein, so äußert der Impfkrystall momentan seine Wirkung, führt die Entmischung und Umwandlung in die infizierende 68°-Säure herbei. Bildet sich der zweite Zustand heraus, so kann der für 58°-Säure gesättigte Versuchskrystall so lange neben dem 68°-Säurekeim existieren, bis Entmischung und Umwandlung der 42°-Säure zur 58°-Säure erfolgt. Alsdann bleiben alle drei Säuren nebeneinander, bis eine der metastabilen Säuren allmählich für 68°-Säure gesättigt wird und dann, angeregt durch den 68°-Säurekeim, alles zur stabilen Säure wird.

Diese Vorgänge setzen sich also aus *mehreren* inneren und *einer* äußeren Keimwirkung zusammen. Hierher gehören die unzähligen Fälle, bei denen trotz absichtlich zugesetzter Impfkrystalle und trotz unverkennbarer Nachbarschaft von 68°-Säurekrystallen die Umwandlung zur stabilen Säure nicht plötzlich, sondern erst nach kürzerer oder längerer Zeit erfolgt.[1])

Voraussetzung C. Der Versuchskrystall werde von einem 58°-Säurekeim berührt.

---

[1]) Man vgl. das Verhalten der erstarrten Schmelzflüsse in den Abschnitten 5, 6, 7, 11, 12 u. 13.

Digitized by Google

Hier liegen die Verhältnisse ähnlich wie sub B. Beide Objekte bleiben zunächst wieder ungeändert nebeneinander. Tritt dann mit der Zeit Übersättigung an 58°-Säure ein, so erfolgt momentan Impfung, Entmischung und Umwandlung in 58°-Säure. Tritt aber zuerst Übersättigung an 68°-Säure ein, so kann Entmischung und Umwandlung des Versuchskrystalls zur 68°-Säure erfolgen. Der Impfkrystall kommt nicht zur Wirkung, da er selbst nach der Sättigung mit 68°-Säure in diese verwandelt wird. Hierher gehören die häufig beobachteten Fälle, bei denen 42°-Säurepräparate trotz unverkennbarer Nachbarschaft von 58°-Säurekrystallen doch in absehbarer Zeit in 68°-Säure umgewandelt worden sind.

Kategorie II. Dieser Fall liegt besonders einfach. Wird ein 42°-Säurekrystall, der für die beiden anderen Säuren übersättigt ist, von der äußeren Atmosphäre abgesperrt, so kann durch irgendwelche mechanischen Reize zu jeder Zeit Entmischung und Umwandlung in 68°- oder 58°-Säure erfolgen. Berührt aber den Versuchskrystall ein 68°-Säurekrystall, so erfolgt sofort Entmischung und Umwandlung zur stabilen Säure. Tritt dagegen ein 58°-Säurekrystall hinzu, so erfolgt sofort Entmischung und Umwandlung zur 58°-Säure. Für den zweiten Fall resultiert direkt das stabile System, für den dritten Fall ein metastabiles System, das wegen der Anwesenheit der gelösten stabilen Säure früher oder später in den stabilen Zustand übergeht. Hierher gehören die vielen Fälle, bei denen 42°-Säurekrystalle durch die Anwesenheit von Keimen momentan in eine der höher schmelzenden Säuren verwandelt werden. Die äußeren Keime vollenden *plötzlich* das, was die inneren, zuerst latenten Keime *langsam* vorbereitet haben. Wir wissen, daß dieses Schicksal hauptsächlich *alte* Präparate der metastabilen Säuren ereilt.

Kategorie III. Ein Versuchskrystall, der übersättigt für 68°-Säure und ungesättigt für 58°-Säure ist, wird

Digitized by Google

sich bei *Abwesenheit* äußerer Keime in absehbarer Zeit allein durch *innere* Keimwirkung zur 68°-Säure entmischen. Berührt dagegen den Versuchskrystall ein 68°-Säurekeim, so erfolgt die Entmischung momentan. Die äußere Keimwirkung ist die Fortsetzung der inneren. Trifft schließlich ein 58°-Säurekeim auf den Versuchskrystall, so können beide Objekte zunächst unverändert nebeneinander liegen. Erst später kann zweierlei eintreten. Entweder wird der Versuchskrystall nach allmählicher Übersättigung an 58°-Säure in Gegenwart des 58°-Säurekeims zu dieser Säure entmischt, oder er entmischt sich durch irgendeinen mechanischen Reiz zur 68°-Säure. Im letzteren Fall haben wir das Phänomen, bei dem die Umwandlung des metastabilen Systems nicht zur Säure des zugesetzten Keimes erfolgt.

Kategorie IV. Ein Versuchskrystall, der ungesättigt für 68°- und übersättigt für 58°-Säure ist, wird sich in *Abwesenheit* jedes äußeren Keimes in absehbarer Zeit zur 58°-Säure entmischen. Ein solcher Vorgang erfolgt plötzlich bei der Berührung mit einem 58°-Säurekeim. Tritt dagegen zu dem Versuchskrystall ein 68°-Säurekeim, so können beide Objekte zunächst unverändert nebeneinander bleiben. Dies sind diejenigen zahlreichen Fälle, bei denen aus 42°-Säurepräparaten vornehmlich „58°-Säure“ entsteht.

Daß die „58°-Säure“ dann, wie immer, durch sekundäre Reaktion schließlich in die stabile Säure übergeht, braucht wohl im Hinblick auf das Vorangegangene nicht mehr begründet zu werden. Alle Krystalle der metastabilen Säuren bergen von Anfang an den Keim ihrer Vernichtung.

Nachdem gezeigt worden ist, in wie befriedigender Weise die bisher regellos erscheinenden Keimwirkungen durch unsere Theorien zu deuten sind, sollen zum Schluß dieses Abschnittes nur noch einige frühere, leicht zu kontrollierende Beobachtungen aus dem hierher gehörenden umfangreichen Tatsachenmateriale angeführt werden.

Digitized by Google

1. Zweifellos ist der Umstand, daß die 58°-Säure bei den Tausenden von Versuchen mit unserer „68°"- und unserer „42°-Säure" nur ganz ausnahmsweise bei den Kühlversuchen (Abschnitt 8) aufgetreten ist, darauf zurückzuführen, daß wir während des ersten Jahres unserer Untersuchung niemals 58°-Säure unter den Händen hatten und daß in unseren Räumen seit länger als einem Jahre nicht mit dieser Säure gearbeitet worden war. Unsere 68°- und 42°-Säurepräparate, die übrigens immer unmittelbar vor jedem Versuche frisch bereitet wurden, waren also sehr arm an 58°-Säure („sehr rein" für diese Säure). Eine Impfung von außen war bei unseren Versuchsanordnungen so gut wie unmöglich.

2. Als Gegenstück hierzu dient das von Biilmann und auch Liebermann in den ersten Stadien ihrer Untersuchungen beobachtete Überwiegen der 58°-Säure bei den Umwandlungen ihrer drei Säuren. Da ihr Material damals hauptsächlich aus 58°-Säure bestand, also genügend Keime vorhanden waren, so waren ihre Säurepräparate immer reich an 58°-Säure. Dadurch traten auch in vollständig geschlossenen, „keimfreien" Gefäßen häufige Entmischungen ihrer Präparate zur 58°-Säure ein; alle gegen Infektion durch äußere Keime angewandten Vorsichtsmaßregeln konnten die schließliche Entmischung nicht verhindern; die in den Krystallen gelösten, zuerst latenten „Keime" bewirkten die Umlagerung.

Ein solche Wirkung der latenten, gelösten 58°-Säurekeime wird besonders durch einen der unsrigen Versuche veranschaulicht. In einem Achatmörser, in dem sich noch Spuren 58°-Säure befanden, wurde viel 68°-Säure gepulvert. Als dann mit dieser 68°-Säure frühere Versuche, betreffend die Umwandlung 68°-Säure (flüssig) ⟶ 42°-Säure wiederholt wurden, erhielten wir als Erstarrungsprodukt der Schmelzflüsse sehr häufig 58°-Säure neben 42°-Säure da, wo wir kurz vorher (Abschnitt 5) ausnahmslos 42°-Säure unter denselben Bedingungen erhalten hatten.

Digitized by Google

Und wenn früher die geschmolzenen 68°- und 42°-Säurepräparate von Stobbe und Reuss[1]) häufiger die bei 58° schmelzenden Erstarrungsprodukte geliefert hatten, so ist dies darauf zurückzuführen, daß immer gleichzeitig in dem gleichen Raume außer mit 42°- und 68°-Säurepräparaten auch mit 58°-Säurepräparaten gearbeitet wurde und daß daher alle Präparate 58°-Säure enthielten und außerdem noch äußere Keime von 58°-Säure anwesend waren.

3. Erlenmeyer sen.[2]) erhielt bei dem ersten Reduktionsversuche der α-Bromallozimtsäure (früher β-Bromzimtsäure genannt) eine „42°-Säure", die mindestens mehrere Wochen unverändert blieb; bei dem zweiten, dritten und vierten Versuche auch noch „42°-Säure", die in weit kürzerer Zeit von selbst oder bei Berührung mit einem Platindrahte zu 68°-Säure zerfiel; und schließlich bei fünf weiteren Versuchen niemals mehr 42°-Säure, sondern immer direkt die 68°-Säure. Nach unserer Theorie haben bei den ersten vier Versuchen „42°-Säurekrystalle" vorgelegen, die im ersten Falle ungesättigt, in den anderen Fällen nahe der Sättigung oder übersättigt für 68°-Säure waren und die dann infolge innerer Keimbildung zu 68°-Säure zerfielen. Hatte sich dann bei dem fünften bis neunten Versuche allmählich die 68°-Säure angereichert, so resultierten immer 68°-Säurekrystalle, weil die Mischbarkeitsgrenze der 42°-Säure für 68°-Säure von vornherein überschritten und weil auch äußere Keime von 68°-Säure vorhanden waren.

4. Als ein weiteres Beispiel beider Keimwirkungen mögen die Beobachtungen von Paal und Hartmann[3]) dienen. Bei den ersten Versuchen der katalytischen Halbreduktion der Phenylpropiolsäure erhielten diese beiden Forscher primär die 42°-Säure, die sich beim

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2739 (1911). Vgl. auch die Einleitung.

[2]) Diese Annalen **287**, 5—11 (1895).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3931 (1909).

Digitized by Google

Umkrystallisieren in dem einen Laboratoriumsraume durch *innere* Keimwirkung über die 58°-Säure in 68°-Säure, in einem anderen davon getrennten Raume direkt in 68°-Säure verwandelt hatte. Nachdem dann beide Räume des Erlanger Laboratoriums mit 68°-Säure infiziert waren, wurde bei weiteren Manipulationen in offenen Gefäßen durch äußere Keimwirkung immer nur die 68°-Säure erhalten.

Paal und Hartmann befanden sich also 1909 in derselben Lage, wie alle früheren Beobachter und wie insbesondere Liebermann[1]) im Jahre 1890. Dieser Forscher hatte Anfang 1890 eben erst die 58°-Säure (aus den Cocainrückständen) zu untersuchen angefangen, als er Ende des gleichen Jahres aus einem anderen Cocainrohmaterial die 68°-Säure isolierte. Von diesem Zeitpunkte an war das Charlottenburger Laboratorium durch 68°-Säurekeime infiziert, die dann zunächst einige Proben und schließlich den gesamten Vorrat von 58°-Säurepräparaten in 68°-Säure überführte. Jahrelang war es nicht möglich, wieder der 58°-Säure habhaft zu werden.

Uns will scheinen, daß gerade diese Beobachtungen Liebermanns, sowie die eben erwähnten Erlenmeyers sen. wegen ihrer sehr anschaulichen Beschreibung als historisch wichtige Zeugnisse der Keimwirkungen auf dem Allo- und Isozimtsäuregebiete herangezogen zu werden verdienen.

5. Wie anders die Verhältnisse bei *Ausschluß* von 68°-Säurekeimen liegen können, zeigen die ersten Berichte Liebermanns[2]) über die 58°-Säure und ferner ein Bericht desselben Forschers[3]), nach dem sich 58°-Säure bei Prof. Giesel in Braunschweig etwa 10—15 Jahre im Dunkeln ohne beabsichtigte Berührung unverändert gehalten hat. Diese relativ große Beständigkeit läßt darauf schließen, daß das Präparat ursprünglich arm an

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2510 (1890); **24**, 1103 (1891).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 141 u. 512 (1890).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 1027 (1909).

Digitized by Google

68°-Säure gewesen sein wird und daß auch keine *äußeren* Keime zugegen gewesen sein werden. Daß aber bei den Gieselschen Präparaten endlich doch infolge *innerer* Keimbildung Entmischungen bei Zimmertemperatur stattfinden können, beweist das unsrige, aus derselben Quelle stammende Präparat, das nach den Angaben des Hrn. Giesel durch „freiwillige Umwandlung" eines 58°-Säure-Präparates entstanden ist.

6. Auch an den anderen, in dieser Abhandlung mehrfach erwähnten Isomerenpaaren sind die beiden Arten der Keimwirkung beobachtet worden. Die beiden isomeren Methylphenylpikramide, die in krystallinischem Zustande gegeneinander beständig zu sein scheinen, lassen sich nach Hantzsch[1]) nur dann mit Sicherheit unverändert umkrystallisieren, wenn ihre Lösungen nicht durch Keime aus der Umgebung infiziert werden können. Hier kommen nach den vorliegenden Beobachtungen nur *äußere* Keime in Betracht, die ja erfahrungsgemäß viel eher die flüssigen als die festen Phasen affizieren.

7. Die Isomerisation des 48°-Benzophenons zum 27°-Benzophenon ist, wie oben bereits erwähnt wurde, abhängig von der Überhitzungstemperatur seines Schmelzflusses.[2]) Wurde auf 240° und höher erhitzt, so resultierte ein 27°-Ketonpräparat, das, unempfindlich gegen die stärksten Erschütterungen, ein Jahr lang beständig war. Bei niedriger Überhitzungstemperatur entstehen 27°-Ketonpräparate, die als „unbeständig", „beständig" und „sehr beständig" registriert werden und die daher in sehr verschiedenen Zeiträumen in 48°-Keton übergehen. In den niedriger erhitzten Schmelzflüssen waren nach unserer Auffassung noch reichliche Reste des stabilen Keton vorhanden, die zunächst in dem festen metastabilen 27°-Keton gelöst blieben, und erst allmählich die Entmischung des Krystalles herbeiführten (innere

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2007 (1911).

[2]) Schaum und Schaeling, a. a. O. S. 16—20.

Digitized by Google

Keimwirkung). In den höchsterhitzten Schmelzflüssen sind geringere Anteile des 48°-Ketons vorhanden; eine Umwandlung ist hier nur durch Berührung mit äußeren Keimen erreicht worden.

8. Ein letztes Beispiel betrifft die Nitrobenzaldesoxybenzoine. Stobbe und Wilson hatten beim Umkrystallisieren des Iso-meta-nitrobenzaldesoxybenzoins B (Schmelzpunkt 86,5—87,5°) in Leipzig das höher schmelzende Allo-meta-nitrobenzaldesoxybenzoin C (Schmelzp. 94,5 bis 95,5°) gewonnen.[1]) Als nun Wilson nach einigen Jahren ein im Glasgower Laboratorium synthetisch gewonnenes Isoketon B umkrystallisierte, konnte er niemals das Alloketon C erhalten, nicht eher, bis seine Isoketonlösungen mit einem aus dem Leipziger Laboratorium stammenden Stobbeschen Alloketon C geimpft wurden. Erst von diesem Zeitpunkt an gelang auch im Glasgower Institute die Umwandlung von Isoketon B ⟶ Alloketon C ohne Hinzufügen von Impfkrystallen. Das stabile Alloketon muß also zunächst einmal im Isoketon gelöst sein, um unter geeigneten Bedingungen in freier Form aufzutreten und dann durch Keimwirkung große Anteile des Isoketons umzulagern.

16. Kritik einiger Versuche von Julius Meyer.

Durch unsere experimentell begründeten Theorien lassen sich auch die Widersprüche J. Meyers und Stobbes betreffs der spontanen Umwandlungen der Allo- und Isozimtsäuren deuten.

J. Meyer erhielt als Erstarrungsprodukte der Schmelzflüsse der 42°- und 58°-Säure neben diesen beiden Säuren auch die 68°-Säure, während Stobbe und Reuss und später auch wir beide unter diesen Bedingungen niemals 68°-Säure beobachtet haben. Diese Widersprüche werden dadurch erklärt, daß wir mit 42°- und mit 58°-Säurepräparaten gearbeitet haben, die wenig 68°-Säure enthielten, also sehr „rein“ waren, während Meyers „42°-

[1]) Diese Annalen **374**, 254 (1910).

Digitized by Google

Säure“ viel 58°- und 68°-Säure, Meyers 58°-Säure viel 68°-Säure enthielt. Daß seine Säuren in unserem Sinne „sehr unrein“ waren, geht schon daraus hervor, daß bei der Gewinnung der 42°-Säure nach Meyers eigenen Worten „das Impfen der durch Abkühlen gewonnenen Emulsionen mit 42°-Säurekrystallen nicht immer den gewünschten Erfolg hatte, da die primär entstandene 42°-Säure sich häufig in eine der höher schmelzenden Säuren umwandelte“. Die Meyersche 42°-Säure war eben so reich an 58°- oder 68°-Säure, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur Entmischung der übersättigten festen Lösung und Umwandlung in die stabileren Säuren stattfand.[1])

Außerdem hat J. Meyer unter Bedingungen gearbeitet, unter denen seine 42°- oder 58°-Säurepräparate schon an sich, auch ohne vorheriges Schmelzen, in 58°- oder 68°-Säure übergehen können; er hat nämlich seine Schmelzflüsse in einem Eis-Kochsalzgemisch erstarren lassen. Wie leicht eine an sich „unbeständige 42°-Säure (fest)“ durch nur kurzes Kühlen bei dieser Temperatur zu 68°-Säure entmischt wird, haben wir oben kennen gelernt. Die Umwandlung 58°-Säure —➤ 68°-Säure im Eis-Kochsalzgemisch braucht sogar nicht auf direktem Wege erfolgt sein, sie kann auch auf indirektem Wege vor sich gehen, da 58°-Säure (flüssig) zum größten Teil aus 42°-Säure besteht. Die von J. Meyer beobachteten Umwandlungen der 42°-Säureschmelzflüsse in 58°- oder 68°-Säure, ferner die Umwandlung des 58°-Säureschmelzflusses in 68°-Säure sind tatsächlich nicht hervorgerufen durch das „*Schmelzen*“ seiner Säuren, sondern vielmehr durch die „*Unreinheit*“ der Säuren und durch Einwirkung tiefer Temperatur auf ihre Schmelzflüsse, also durch Faktoren, deren Einflüsse von Meyer nicht erkannt worden sind.

Im Anschluß hieran mögen noch einige andere Untersuchungen der Kritik unterzogen werden, deren Ergeb-

[1]) Vgl. den vorangehenden Abschnitt 15 unter Kategorie III.

Digitized by Google

nisse bisher als wichtige Stützen für die Polymorphie der drei Säuren gegolten haben. So ist z. B. die von H. Stobbe und Fr. Reuß[1]) ausgeführte Untersuchung über die Lichtrefraktion der Schmelzflüsse der Allo- und Isozimtsäuren nicht mehr als Beweis der chemischen Identität der drei Säuren heranzuziehen. Der Schmelzfluß der 68°-Säure wurde 4—5 Minuten auf 75,8° erhitzt; dasselbe geschah mit der 58°-Säure. Nun bestehen aber nach unserer Kenntnis derartig überhitzte Schmelzflüsse nur noch zum allerkleinsten Teile aus den ursprünglichen Säuren, die Hauptmenge hat sich in 42°-Säure umgewandelt. So ist also in Wirklichkeit nicht geschmolzene 68°-Säure bzw. 58°-Säure auf ihre Refraktion untersucht worden, sondern immer nur 42°-Säure (flüssig) mit geringen Beimengungen von 68°-Säure bzw. 58°-Säure. Diese geringen, relativ verschiedenen Beimengungen haben aber keinen Einfluß auf die Lichtrefraktion[2]), zumal ja die physikalischen Konstanten der drei isomeren Säuren schon an sich sehr ähnlich sind. Bei der Messung mußten also die Werte für die drei Schmelzflüsse gleich ausfallen und somit die praktische Identität der drei Schmelzflüsse gefolgert werden.

Aus denselben Gründen sind auch die von J. Meyer[3]) ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen der *flüssigen Säuren* in Wasser und die daraus gefolgerte chemische Identität der 3 Säuren hinfällig. Die Säuren wurden unter Wasser „einige Zeit über ihre Schmelztemperatur (im Grenzfalle

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2735 (1911).

[2]) Bei den isomeren Benzophenonen liegen die Verhältnisse etwas günstiger. Nach Schaum und Schaeling (a. a. O. Seite 36 bis 39) besteht ein Schmelzfluß des stabilen 48°-Benzophenons schon von jeder Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes ab aus einer Mischung von wenig stabilem mit weitaus überwiegendem metastabilen Keton. Dieser geringe Anteil an stabilem Keton genügt aber, um Differenzen zwischen der Lichtrefraktion (und auch in der Viscosität) der niedrig erhitzten 48°-Benzophenon-Schmelzflüsse und der reinen 27°-Benzophenon-Schmelzflüsse zu erkennen.

[3]) a. a. O. Seite 978.

Digitized by Google

bis auf 75°) erwärmt und dann im Thermostaten unter Schütteln auf die erforderliche Temperatur abgekühlt". Da solche Präparate nach unseren Untersuchungen annähernd gleiche Zusammensetzung aufweisen, nämlich zum größten Teil aus 42°-Säure bestehen, so geben die von J. Meyer beobachteten übereinstimmenden Löslichkeitsdaten der *„drei flüssigen Säuren"* zur Hauptsache immer nur den Löslichkeitsgrad der „flüssigen 42°-Säure" an.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Untersuchung handelt von den Lösungen, Schmelzflüssen und Krystallen[1]) der Allozimtsäure (Schmelzp. 68°) und der beiden Isozimtsäuren (Schmelzp. 58° und 42°).

1. *Die Lösungen.* Die Lösungen sind *ungleich*, weil die drei Säuren unter feststehenden Bedingungen unverändert umzukrystallisieren sind und weil *ungleiche* Lösungsgemische von je zwei Säuren hergestellt werden können.

2. *Die Schmelzflüsse.* Die 68°- und und die 58°-Säure erfahren beim Schmelzen chemische Veränderungen. Aus geschmolzener 68°-Säure entsteht ein Gemisch von 68°-Säure (flüssig) und 42°-Säure (flüssig); aus geschmolzener 58°-Säure ein Gemisch von 58°-Säure (flüssig) und 42°-Säure (flüssig). Die Zusammensetzung der Gemische ist außer von der Natur der geschmolzenen Säure *gesetzmäßig* abhängig von der *Dauer* und der *Temperatur* des Erhitzens der Schmelzflüsse. Je höher und je länger erhitzt wird, desto mehr überwiegt die 42°-Säure. Die Reaktionen

68°-Säure (flüssig) ⟶ 42°-Säure
58°-Säure (flüssig) ⟶ 42°-Säure

sind *Zeitreaktionen.*

---

[1]) Mit der Salzbildung und mit den Reaktionsgeschwindigkeiten der drei Säuren haben wir uns vorläufig nicht beschäftigt, da uns die hier beschriebenen Versuche für unseren Beweis genügten.

Digitized by Google

3. *Die Krystalle.* Die bei der Verdampfung der Lösungsgemische und bei der Erstarrung der Schmelzflüsse erhaltenen Präparate schmelzen entweder bei 68° oder bei 58° oder bei 42°; sie werden nach ihren Schmelzpunkten benannt. Die 68°-Säurepräparate sind praktisch *reine* Allozimtsäure (Schmelzp. 68°). Die 58°- und die 42°-Säurepräparate sind *keine* einheitlichen Isozimtsäuren (Schmelzp. 58° und 42°), sondern *Mischkrystalle* (*feste Lösungen*) von zwei oder drei Säuren, von denen immer die im Überschuß vorhandene, niedrigst schmelzende Säure als Lösungsmittel fungiert.

Die 58°-Säurepräparate enthalten immer 68°-Säure; die 42°-Säurepräparate, je nach ihrer Herkunft, entweder 68°-Säure oder 58°-Säure oder beide gemeinsam. Die *qualitative* Zusammensetzung eines bei 42° schmelzenden Krystalls kann demnach verschieden sein.

Die Mischbarkeit d. h. die Löslichkeit der höher schmelzenden festen Säuren ist *begrenzt.* Hieraus folgt, daß (ebenso wie bei flüssigen Lösungen) *gesättigte, ungesättigte* und *übersättigte* feste Lösungen existieren werden, und daß daher die 58°- und die 42°-Säurepräparate auch in *quantitativer* Hinsicht d. h. durch die relative Menge der Mischkomponenten verschieden sein können.

Die 58°- und 42°-Mischkrystalle können sich unter Ausscheidung der höher schmelzenden Säuren „entmischen". Solche Vorgänge werden verursacht durch bloße Temperaturerniedrigung oder durch die spontanen Umwandlungen

42°-Säure (fest) ⟶ 68°-Säure (fest)
58°-Säure (fest) ⟶ 68°-Säure (fest).

Liegt beispielsweise ein Mischkrystall aus 68°- und aus 42°-Säure vor, und ist ein solcher Krystall für Zimmertemperatur *gesättigt*, so wird er sich bei nur geringem Temperaturabfall zu freier krystallinischer 68°-Säure entmischen; ist er *ungesättigt*, so ist hierfür eine größere Temperaturerniedrigung erforderlich; und ist er *übersättigt*, so kann bei Zimmertemperatur aus irgendwelchen

Digitized by Google

mechanischen Ursachen plötzliche Entmischung eintreten. Wird ein gesättigter oder ungesättigter Mischkrystall (aus 68°- und 42°-Säure) aufbewahrt, so muß er sich schon wegen der unaufhaltsamen Anreicherung an stabiler 68°-Säure auch bei konstanter Temperatur in absehbarer Zeit entmischen.

Der erste selbständige Krystall der stabilen Säure wirkt impfend auf die noch vorhandene metastabile Säure ein und führt diese in die stabile Säure über. Der bisher nur als „Umwandlung" betrachtete Zerfall eines metastabilen Säurekrystalls zur stabilen Säure ist hiernach zunächst immer eine Entmischung einer festen Lösung infolge Überschreitung der Mischbarkeitsgrenze.

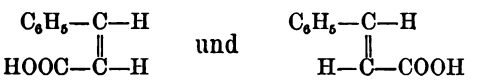
Durch diese experimentell begründeten Theorien wird erklärlich, weshalb 42°- und 58°-Säure jedweder Herkunft trotz sorgfältigsten Umkrystallisierens niemals absolut rein sein können. Ferner wird hierdurch auch das gesamte Verhalten der metastabilen Säurepräparate, ihre sehr ungleiche „Beständigkeit" und „Haltbarkeit" in verschiedenen Temperaturgebieten verständlich. Und schließlich haben auch die bisher regellos erscheinenden Keimwirkungen durch eine Gliederung in „innere" und „äußere Keimwirkungen" ihre Deutung gefunden.

Die Isomerie. Aus der Ungleichheit der Lösungen und Schmelzflüsse, aus der Existenz ungleicher Lösungs- und Schmelzflußgemische, aus den Gesetzmäßigkeiten bei der Umwandlung der Systeme Fest —➤ flüssig und Fest —➤ fest folgt unzweideutig, daß die Allo- und Isozimtsäuren *drei chemisch verschiedene Individuen* sind. Sie sind daher endgültig aus der *„Quarantäne der Isomerieverdächtigen"* in die *Klasse der wahren Isomeren* zu entlassen. Die Allo- und Isozimtsäuren sind nicht drei Gattungen einer trimorphen cis-Zimtsäure. Jede für sich ist isomer mit der gewöhnlichen Zimtsäure (Schmelzpunkt 133°).

Die chemische Verschiedenheit dieser vier Isomeren durch die üblichen Formelbilder der Stereochemie zu

Digitized by Google

veranschaulichen, ist zurzeit nicht angängig, da nur zwei Symbole



zur Verfügung stehen. Man wird daher für die Formulierung einer solchen Überzahl von Isomeren, die vielleicht noch durch die Heterozimtsäuren Erlenmeyers vermehrt werden dürften, entweder die herrschende Strukturlehre weiter ausbauen oder an deren Stelle eine andere setzen müssen. Schon jetzt darf aber von der neuen Theorie gefordert werden, daß ihre zukünftigen Symbole unbedingt zwei Tatsachen Rechnung zu tragen haben; erstens den außergewöhnlich feinen, durch physikalische Meßmethoden bisher nicht erkannten chemischen Unterschieden der drei isomeren Allo- und Isozimtsäuren, zweitens aber auch den relativ gewaltigen chemischen Abweichungen dieser drei Säuren von der gewöhnlichen Zimtsäure. Die früheren vereinzelten Versuche zur Aufstellung von Formeln für diese vier Säuren scheinen uns diesen sehr wichtigen Kern der ganzen Angelegenheit noch nicht berücksichtigt zu haben.

Zum Schlusse möchten wir nicht unterlassen, Herrn Prof. Dr. Giesel auch an dieser Stelle unsern verbindlichsten Dank auszusprechen für die gütige Überlassung des so reichlichen 68°-Säurepräparates.

(Geschlossen den 28. Dezember 1913.)

Digitized by Google

Digitized by Google

Über o-Pseudobromide des Thymols und des o-Isopropylphenols und ihre Umwandlung in Cumaranderivate;

von *K. Fries, W. Groß-Selbeck* und *O. Wicke.*

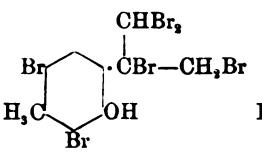
[Zweite Mitteilung].[1])

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

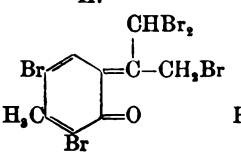
(Eingelaufen am 28. November 1913.)

Das *Hexabrompseudobromid* des *Thymols* $C_{10}H_8Br_6O$ (I) spaltet leicht ein Molekül Bromwasserstoff ab unter Bildung eines o-Isopropylidenchinons (II), das sich aber rasch in eine Isopropenylverbindung $C_{10}H_7Br_5O$ (III) von phenolartigem Charakter umlagert, die, ähnlich den Pseudohalogeniden, durch ein leicht austauschbares Bromatom ausgezeichnet ist. Alkalien entziehen diesem Pentabromisopropenylphenol ein weiteres Molekül Bromwasserstoff. Es entsteht die alkaliunlösliche Verbindung $C_{10}H_6OBr_4$, die kein leicht ersetzbares Bromatom mehr besitzt, durch Bromwasserstoff aber in ein Isomeres mit reaktionsfähigem Brom verwandelt wird. Auf Grund der Ergebnisse, die das Studium der einzelnen eben genannten Reaktionsprodukte zeitigte, wurde der Verlauf der geschilderten Umwandlungen durch folgende Formeln veranschaulicht:

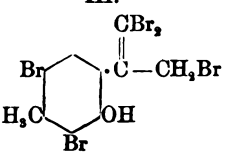
I.



II.



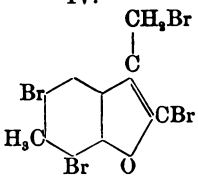
III.



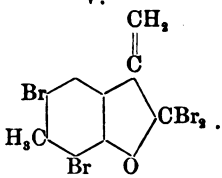
[1]) Erste Mitteilung diese Annalen 372, 205 (1910).

Digitized by Google

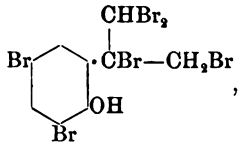
IV.



V.



Wir haben diese Untersuchungen weitergeführt und haben zunächst, ausgehend von dem *Hexabrompseudobromid* des *o-Isopropylphenols*,



einem Analogon des Hexabromthymolpseudobromids (I), eine der vorher genannten völlig gleichlaufende Reihe von Verbindungen gewonnen, wodurch die früheren Beobachtungen bestätigt und ergänzt wurden. Dabei zeigte es sich, daß die der Verbindung $C_{10}H_6OBr_4$ mit reaktionsträgem Brom zuerteilte Formel IV ihr Verhalten nicht genügend zum Ausdruck bringt. Die Tetrabromverbindung unterliegt nämlich außerordentlich leicht der Autoxydation; dabei entsteht das Bromid der *5,7-Dibrom-6-methylcumaron-3-carbonsäure* (VIII). Formel IV wird dieser Reaktion nicht gerecht, wohl aber die früher für die Tetrabromverbindung auch schon in Betracht gezogene Formel des Ketenbromids VI. Bei Ketenhalogeniden sind Autoxydationen öfters beobachtet worden[1]), zuerst von E. Demole bei dem einfachsten Ketenbromid, dem *asymm. Dibromäthylen*, das dabei *Bromessigsäurebromid* liefert:

$$CH_2{=}CBr_2 \longrightarrow CH_2Br{-}COBr.$$

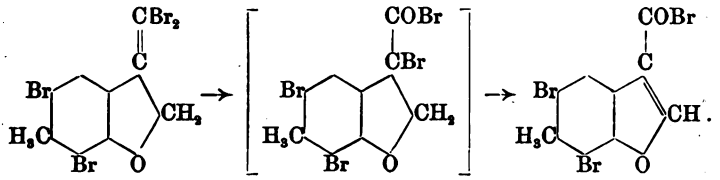
Auch in dem hier vorliegenden Fall wird das α-Bromcumarancarbonsäurebromid (VII) Zwischenprodukt sein. Indem es Bromwasserstoff abspaltet — der bei der Reak-

[1]) E. Demole, Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 315 (1878); **12**, 2245 (1879). Vgl. auch H. Biltz, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 143 (1913). Erdmann, Journ. prakt. Chem. [2] **85**, 87 (1912); **86**, 111 (1912). Staudinger, Journ. prakt. Chem. [2] **85**, 330 (1912).

Digitized by Google

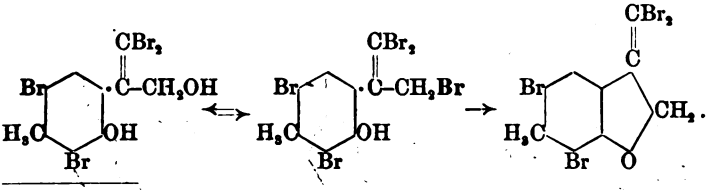
tion in Strömen entweicht — entsteht das Cumaroncarbonsäurebromid (VIII):

VI. VII. VIII.



Noch aus anderen Gründen ist man gezwungen, die Formel IV durch VI zu ersetzen: Bei der Bildung der Tetrabromverbindung aus dem Pentabromisopropenylphenol (III) tritt — was sich sicher beweisen ließ[1]) — das leicht austauschfähige Brom mit dem Wasserstoff des Hydroxyls als Bromwasserstoff aus. Unter Zugrundelegung der Formel IV für das Tetrabromid wurde darum für das Pentabromid (III) rückwärts geschlossen, daß ein Bromatom der $=CBr_2$-Gruppe das reaktionsfähige sei. Hat diese Annahme, daß ein Halogenatom, das an einem doppelt verketteten Kohlenstoffatom haftet, leicht austauschbar sein soll, schon aus allgemeinen Gründen geringe Wahrscheinlichkeit, so wurde sie vollends unhaltbar, als es gelang das Bromatom durch Hydroxyl zu ersetzen. Das Reaktionsprodukt ist keine Carbonsäure, was der Fall hätte sein müssen, wenn die fragliche Annahme zutreffend wäre, sondern ein ganz beständiger Alkohol, dem nur die Formel IX zukommen kann. Das reaktionsfähige Bromatom des Pentabromisopropenylkresols (III) ist also das der $—CH_2Br$-Gruppe, und die Abspaltung von Bromwasserstoff muß zu einer Verbindung der Formel VI führen:

IX. III. VI.



[1]) Siehe erste Mitteilung S. 213.

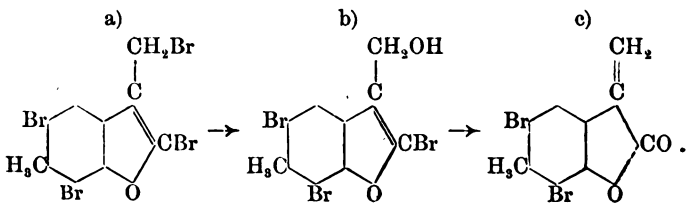
Digitized by Google

Die Umwandlung des Ketenbromides (VI) in das isomere Cumaranderivat (V) unter dem Einfluß von Bromwasserstoff erscheint jetzt sehr eigenartig. Gerade dieser Vorgang war es, der früher dazu veranlaßte, der Formel VI die Formel IV vorzuziehen, ließ sie doch eine einfache Erklärung für diese Umwandlung zu: Anlagerung von Bromwasserstoff und Wiederabspaltung in anderer Richtung. Wir fanden jetzt, daß die Isomerisation auch ohne Bromwasserstoff, durch bloßes Erhitzen, leicht erfolgt.

Formel V wurde dem isomeren Cumaranderivat mit reaktionsfähigem Brom wegen seiner nahen Beziehungen zum *5,7-Dibrom-3-methylen-6-methyl-2-ketocumaran* (XI) erteilt; unter dem Einfluß konz. Schwefelsäure werden die beiden Bromatome im Furanring durch Sauerstoff ersetzt.

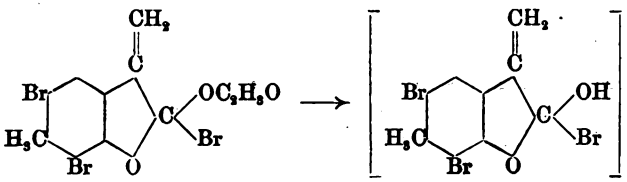
Der Schluß, der aus der Bildung des Ketocumaranderivates (XI) in bezug auf die Konstitution der Tetrabromverbindung gezogen wurde, ist insofern wenig sicher, als die konz. Schwefelsäure möglicherweise bei dieser Reaktion eine Umlagerung verursachen könnte. Wir haben darum die Umwandlung in einfacherer, durchsichtigerer Weise zu bewirken versucht, was folgendermaßen auch gelungen ist. Mit essigsaurem Silber tauscht das Tetrabromcumaranderivat fast augenblicklich ein Bromatom gegen den Rest der Essigsäure aus. Durch Verseifung des so gewonnenen Acetats (X) entsteht nun, der Erwartung gemäß, ganz glatt die Ketocumaranverbindung:[1])

[1]) Auf Grund der neueren Untersuchungen von F. Straus über die Ketohalogenide ungesättigter Ketone [diese Annalen **393**, 235 (1912)] würde die Umwandlung des reaktionsfähigen Tetrabromcumaranderivates in das Lacton (XI) auch zu verstehen sein, wenn man dem Tetrabromid die folgende Formel (a) zuerteilte:

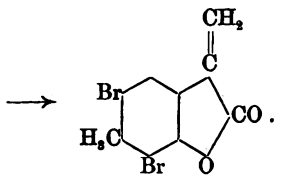


Digitized by Google

X.



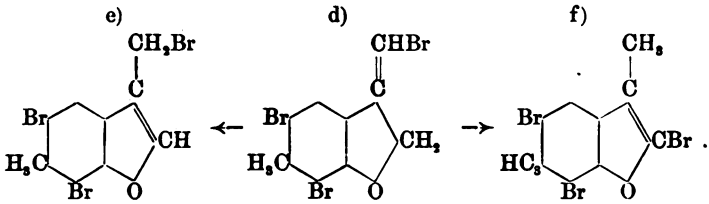
XI.



Das austauschbare Bromatom wäre das der —CH_2Br-Gruppe.

Gegen eine solche Annahme sprechen die folgenden Überlegungen: Einmal sollte man erwarten, daß sich bei dem Ersatz des reaktionsfähigen Broms gegen Hydroxyl der Alkohol (b) erhalten ließe. Das ist aber nicht der Fall; auch bei Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln entsteht sofort das Lacton.

Dann aber führt die Übertragung dieser Anschauung auf die weiter unten beschriebene, um ein Bromatom ärmere Reihe zu unhaltbaren Folgerungen. Das *5,7-Dibrom-6-methyl-3-brommethylencumaran* (d), das kein reaktionsfähiges Bromatom besitzt, erleidet nämlich unter genau den gleichen Bedingungen wie die analoge Verbindung VI Umlagerung in ein Isomeres mit einem leicht ersetzbaren Bromatom. Gibt man dem Umwandlungsprodukt des Tetrabromcumaranderivates (VI) die Formel a, dann muß dem des Tribromides (d) entweder Formel e oder f zukommen:



Formel f scheidet von vornherein aus, denn in dem ihm entsprechenden *2-Bromcumaron* ist das Bromatom nicht leicht austauschbar, wovon wir uns überzeugten. Formel e kann aber auch nicht die richtige sein, denn der beim Ersatz des Bromatoms gegen die Hydroxylgruppe entstehende beständige Alkohol geht durch Oxydation, auch unter sehr gelinden Bedingungen (berechnete Menge

Digitized by Google

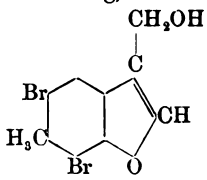
Daß in dem Reaktionsprodukt das Lacton der *3,5-Dibrom-4-methyl-2-oxyatropasäure* vorliegt, wurde schon

---

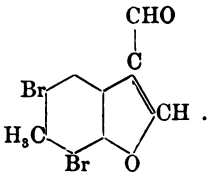
Chromsäure in Eisessiglösung, in der Kälte und bei Abwesenheit von Mineralsäuren) rasch und glatt in das Ketocumaranderivat c über.

Während sich dieser Verlauf der Oxydation auf Grund unserer Auffassung über die Konstitution der Tribromverbindung und des daraus zu gewinnenden Alkohols (Formeln XVIII und XIX) voraussehen läßt, ist es nicht verständlich, wenn man dem Tribromid die Formel e zuschreibt. Dem Alkohol käme dann die Formel g zu, und bei seiner Oxydation zum Lacton c müßte eine Umlagerung unter gleichzeitiger Schiebung der Bindungen eintreten.

g)

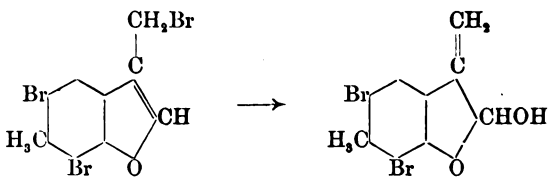


h)



Nun ist aber der Alkohol, wie schon erwähnt, ganz beständig, sowohl gegen Alkalien als auch gegen Mineralsäuren, selbst beim Erhitzen. Bei den Bedingungen, unter denen die Oxydation vorgenommen wurde, findet darum eine Umlagerung gewiß nicht statt. Daß das Oxydationsprodukt selbst — das wäre der Aldehyd h — die Umwandlung in das Lacton erleidet, das halten wir auch für ganz ausgeschlossen.

Man könnte noch den Einwand machen, daß bei der Umwandlung der Tribromverbindung in den Alkohol sich bereits eine Umlagerung vollzieht, die durch folgende Formeln veranschaulicht wird:



Es wäre das ein Seitenstück zu der Reaktion, die sich abspielt, wenn Cinnamenylchlorid mit wäßrigem Alkohol bei Gegenwart von Silbernitrat behandelt wird:

$$C_6H_5CH{=}CH{-}CH_2Cl \longrightarrow C_6H_5CH(OH){-}CH{=}CH_2$$

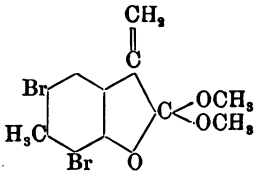
[Berichte von Roure-Bertrand Fils, 2. Serie, **10**, 34 (1909); 3. Serie, **1**, 38 (1910). Ernst Charon, Bull. Soc. chim. [4] **7**, 86 (1910)]. Dieser auch von F. Straus vergleichsweise mehrmals erwähnte

Digitized by Google

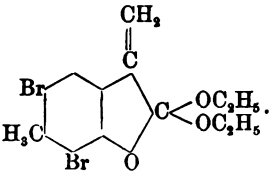
früher gezeigt. Die freie Säure konnten wir nicht gewinnen, weil sie zu rasch in das Lacton zurückverwandelt wird, wohl aber ihren Methyläther.

Bemerkenswert ist das Verhalten des Lactons (XI) gegen Methyl- und Äthylalkohol bei Gegenwart geringer Mengen von Salzsäure. Es entstehen Verbindungen (XII und XIII), die den Acetalen gleichen und die man als Orthosäureester anzusehen hat; sie werden leicht wieder in das Lacton zurückverwandelt.

XII



XIII



Unseres Wissens ist etwas Ähnliches bei Lactonen bisher nicht beobachtet worden[1]) und wir haben uns davon überzeugt, daß weder das 1- noch das 2-Keto-

---

Übergang des Zimtalkoholabkömmlings in α-Phenylallylalkohol [F. Straus, a. a. O. u. diese Annalen **401**, 121 (1913)] dürfte für die Deutung wirklicher Substitutionsvorgänge kaum besondere Bedeutung haben. Der α-Phenylalkohol entsteht nur in geringer Menge, Hauptprodukt ist sein Äthyläther, daneben bilden sich normale Umsetzungsprodukte, Zimtalkohol und sein Äther. Bei dieser so mannigfaltig verlaufenden Umsetzung handelt es sich offenbar nicht um Austauschreaktionen im gewöhnlichen Sinne. Diese verlaufen auch ohne Umlagerung. Wird z. B. das Cinnamenylchlorid bei Abwesenheit von Wasser mit Kaliumacetat in Reaktion gebracht, dann entsteht nur das Cinnamenylacetat, das bei der Verseifung den Zimtalkohol liefert.

Auch in unserem Falle haben wir mittels essigsaurem Silber in Eisessiglösung zunächst das Acetat des Cumaranalkohols gewonnen und daraus erst durch Verseifung den Alkohol. Man darf wohl annehmen, daß die augenblicklich erfolgende Umsetzung mit dem essigsauren Salz, wie bei dem Cinnamenylchlorid, ohne Umlagerung vor sich geht.

[1]) Den Ätherestern der Cumarinsäure hat man früher analoge Formeln gegeben [diese Annalen **254**, 181 (1889)]. Dieselben dürfen aber als endgültig widerlegt betrachtet werden.

Digitized by Google

cumarän, noch Lactone wie Valerolacton, Phthalid, Cumarin unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen derartige Verbindungen geben. Die gesteigerte Additionsfähigkeit des Carbonyls in dem hier vorliegenden Lacton dürfte dem Einfluß der benachbarten Methylengruppe zuzuschreiben sein.

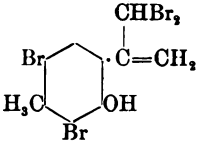
Was seinerzeit, bei der Wahl zwischen den Formeln IV und VI für die nicht reaktionsfähige Tetrabromverbindung, den Entscheid zugunsten von Formel IV beeinflußte, das war die schon von v. Baeyer und Seuffert bemerkte Tatsache, daß bei der Reduktion des Tetrabromids mittelst Zinkstaub und Salzsäure nur ein Bromatom durch Wasserstoff vertreten wird. Man konnte daraus auf eine verschiedenartige Bindung der beiden im heterocyclischen Ring befindlichen Bromatome schließen. Wir fanden jetzt, daß das bei der Reduktion entstehende Tribromderivat der längeren Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure nicht widersteht. Der Unterschied der beiden Halogenatome in bezug auf ihre Ersetzbarkeit durch Wasserstoff ist also nur ein gradweiser, und das ist auch bei Annahme der Formel VI durchaus verständlich.

Der Tribromverbindung, als dem Reduktionsprodukt des Tetrabromcumaranderivates VI, wird man die Formel XVII erteilen. Zu dem gleichen Ausdruck kommt man noch auf Grund einer anderen Bildungsweise des Tribromids, die sich zu seiner Darstellung gut eignet: Dem Hexabrompseudobromid des Thymols (I) lassen sich mittelst Kupferpulver zwei Bromatome entziehen. Für die so gewonnene Verbindung $C_{10}H_8Br_4O$ stehen die Formeln XIV und XV zur Wahl, zwischen denen ein Entscheid leicht zu treffen ist. Das Tetrabromprodukt besitzt nämlich wieder ein leicht ersetzbares Bromatom. Tauscht man es gegen die Hydroxylgruppe aus, dann entsteht ein beständiger Alkohol. Diese Tatsache ist, aus leicht ersichtlichen Gründen, nur mit der Formel XV in Einklang zu bringen. Das reaktionsfähige Brom ist das der $—CH_2Br$-Gruppe,

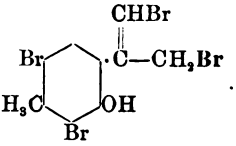
Digitized by Google

und den durch Austausch dieses Bromatoms entstehenden Umwandlungsprodukten kommt die Formel XVI zu (X = OCH_3, NHC_6H_5, OH usw.).

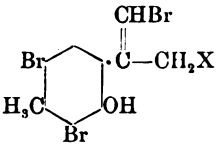
XIV



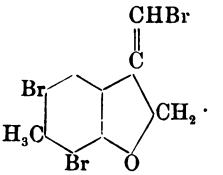
XV



XVI



XVII



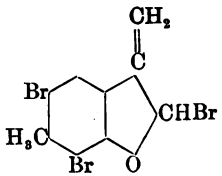
Wie der analogen, um ein Bromatom reicheren Verbindung III, so wird auch dem *Tetrabromisopropenylkresol* (XV) durch Alkalien leicht ein Molekül Bromwasserstoff entzogen, unter Bildung einer alkaliunlöslichen Verbindung $C_{10}H_7Br_3O$, die identisch ist mit dem vorher erwähnten Reduktionsprodukt des Tetrabromcumaranderivates VI. Da nun — wie es bei dem Pentabromisopropenylbenzol bewiesen wurde — bei der Abspaltung von Bromwasserstoff das reaktionsfähige Bromatom mit dem Wasserstoff des Hydroxyls austritt, so folgt auch aus dieser Bildungsweise, daß dem Tribromid Formel XVII zu erteilen ist.

Im Gegensatz zu dem Tetrabrommethylenmethylcumaran VI, aus dem es gewonnen wurde, ist das Tribromderivat XVII nicht mehr autoxydabel, eine Tatsache, die regelrechter scheint, wenn man bedenkt, daß das Bromäthylen diese Eigenschaft mit dem unsymm. Dibromäthylen auch nicht mehr teilt. Im übrigen ist das Verhalten der Tribromverbindung aber das gleiche wie das der bromreicheren. Selbst kein reaktionsfähiges Bromatom mehr enthaltend, wird sie beim Erhitzen für sich oder mit Bromwasserstoff-Eisessig in ein Isomeres umgelagert, das nun wieder durch die leichte Austausch-

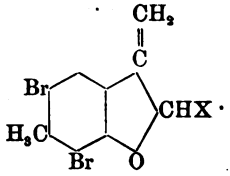
Digitized by Google

barkeit eines Halogenatomes ausgezeichnet ist. Da man annehmen muß, daß diese Umlagerung gerade so verläuft wie bei der entsprechenden bromreicheren Verbindung, so ist dem reaktionsfähigen Isomeren von der Zusammensetzung $C_{10}H_7OBr_3$ die Formel XVIII zu erteilen und den durch Austausch des Broms entstehenden Umwandlungsprodukten die Formel XIX (X = OCH_3, OC_2H_5, NHC_6H_5, OC_2H_3O, OH).

XVIII



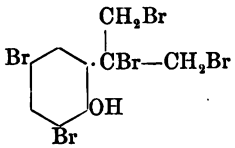
XIX



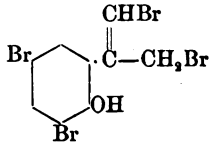
Daß damit das Richtige getroffen sein dürfte, folgt daraus, daß der durch mittelbaren Ersatz des Broms durch Hydroxyl entstehende Cumaranalkohol (XIX, X = OH) durch Oxydation leicht in das bereits mehrmals erwähnte *5,7-Dibrom-6-methyl-3-methylen-2-ketocumaran* (X) übergeht.

Zu Vergleichszwecken wurde noch das dem Tetrabromisopropenylkresol (XV) entsprechende methylfreie Derivat (XXI) in den Kreis der Untersuchung gezogen. Es wird aus einem leicht erhältlichen Pentabrompseudobromid des o-Isopropylphenols (XX) durch Abspaltung von Bromwasserstoff gewonnen, wobei zwischendurch wieder ein Methylenchinon entsteht.

XX



XXI



Das *Tetrabromisopropenylphenol* zeigt das gleiche Verhalten wie sein Homologes, und es ließen sich von ihm ausgehend dieselben Umwandlungen vornehmen, die wir vorher geschildert haben.

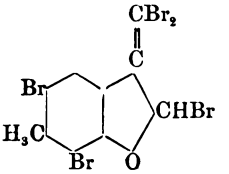
Erwähnt seien noch die Ergebnisse, die bei der

Digitized by Google

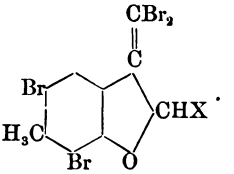
Bromierung der beiden isomeren Tribrommethylmethylencumarane (XVII) und (XVIII) erzielt wurden. Es zeigte sich, daß nur die Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Brom ersetzt werden; so lassen sich wenigstens die zunächst verwickelt erscheinenden Vorgänge alle einheitlich deuten. Kernsubstitution kann als ausgeschlossen gelten, da die Bromierungsbedingungen mildere sind als die bei der Darstellung der Ausgangsstoffe, der Pseudobromide, angewandten.

Aus dem reaktionsfähigen *2,5,7-Tribrom-3-methylen-6-methylcumaran* (XVIII) erhält man durch Bromieren in Chloroformlösung eine Pentabromverbindung $C_{10}H_5OBr_5$. Von den fünf Bromatomen ist, wie in der Muttersubstanz, eines leicht austauschbar, und da der Ersatz des Halogens gegen die Hydroxylgruppe einen Alkohol liefert, so können die neu eingetretenen Bromatome nur in der Methylengruppe stehen. Dem Bromierungsprodukt $C_{10}H_5OBr_5$ kommt also die Formel XXII zu, den Umwandlungsprodukten die Formel XXIII (X = OH, OCH_3, OC_2H_5, NHC_6H_5):

XXII



XXIII

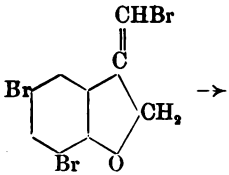


Auch das nicht reaktionsfähige Tribrommethylmethylencumaran (XVII) geht bei der Bromierung in eine Pentabromverbindung $C_{10}H_5Br_5O$ über (der Einfachheit halber sei sie mit dem Buchstaben A bezeichnet), die aber isomer ist mit der vorigen. Unter der oben als richtig unterstellten Voraussetzung, daß nur die Wasserstoffatome der Methylengruppe substituiert werden, muß man annehmen, daß zunächst das nicht reaktionsfähige Tetrabromcumaranderivat (VI) entsteht. Unter dem Einfluß des bei der Reaktion sich bildenden Bromwasserstoffs wird es zu seinem reaktionsfähigen Isomeren V um-

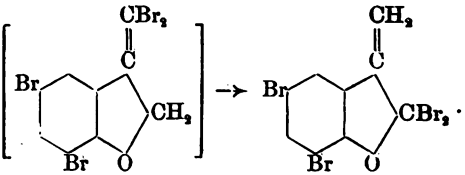
Digitized by Google

gelagert, das der weiteren Bromierung anheimfällt. Daß diese Auffassung richtig ist, geht einmal daraus hervor, daß die Bromierung des Tetrabromides in der Tat zu derselben Pentabromverbindung (A) führt, die das nicht reaktionsfähige Tribromid liefert. Weiterhin hat sich bei der Bromierung der entsprechenden Tribromverbindung aus der einfachen (methylfreien) Reihe (XXIV), das dem Tetrabromcumaranderivat V analoge *2,2,5,7-Tetrabrom-3-methylencumaran* (XXV) wirklich fassen lassen.

XXIV

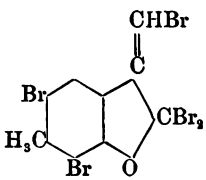


XXV

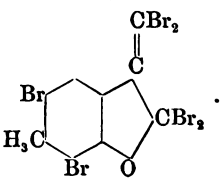


Der Pentabromverbindung A, die sich aus dem *2,2,5,7-Tetrabrom-3-methylen-6-methylcumaran* V durch Ersatz eines Wasserstoffatoms gegen Brom bildet, muß man die Formel XXVI geben. Bei weiterer Einwirkung des Broms wird auch noch das zweite Wasserstoffatom der Methylengruppe durch das Halogen ersetzt, es entsteht die Verbindung $C_{10}H_4Br_6O$ von der Formel XXVII.

XXVI



XXVII



Wenn hiernach auch das Pentabromid A (XXVI) sich von dem nicht reaktionsfähigen Tribromcumaranderivat (XVII), aus dem es durch Bromierung gewonnen wird, formal so herleitet, daß die Wasserstoffatome im Furanring durch Brom substituiert sind, so ist doch zu bedenken, daß es sich in Wahrheit nicht um einen solchen unmittelbaren Ersatz handelt.

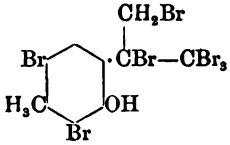
Für die Richtigkeit der Überlegungen, die uns veran-

Digitized by Google

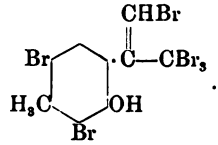
laßten, dem Pentabromcumaranderivat A die Formel XXVI zu erteilen, spricht die Tatsache, daß wir auf Grund einer anderen Bildungsweise für das Pentabromid, die im folgenden geschildert wird, zu der gleichen Formulierung gelangten.

Wird das Pentabromisopropenylkresol (III) der Bromierung unterworfen, so entsteht zunächst, indem sich an der Stelle der doppelten Bindung ein Molekül Brom addiert, ein Pseudobromid (XXVIII). Rein hat es sich nicht gewinnen lassen; es spaltet noch viel leichter Bromwasserstoff ab wie das analoge Thymolhexabrompseudobromid (I) und geht dabei in eine Verbindung $C_{10}H_6Br_6O$ über, die Phenolcharakter hat und die ihrer Entstehungsweise nach ein bromreicheres Analogon des Pentabromisopropenylkresols (III) ist, dem man Formel XXIX zu geben hat.

XXVIII



XXIX



Wie dem Pentabromid (III), so wird auch dem Hexabromid (XXIX) durch Alkalien ein weiteres Molekül Bromwasserstoff entzogen, und es entsteht so eine alkaliunlösliche Verbindung $C_{10}H_5OBr_5$, der nach den früheren Erfahrungen die Formel XXVI zu erteilen wäre[1]), also dieselbe, die wir für die Pentabromverbindung A abgeleitet haben; und in der Tat erwiesen sich die auf so

[1]) Die Bildung eines Cumaronderivates, die noch möglich erscheint, ist wenig wahrscheinlich. Aus dem *o-Oxy-ω-chlorstyrol* wird erst beim Kochen mit konz. Kalilauge Salzsäure abgespalten und Cumaron gebildet [Komppa, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2971 (1893)]. Der Übergang der hier beschriebenen bromsubstituierten o-Isopropenylphenolderivate in Cumaranabkömmlinge vollzieht sich dagegen schon mit verdünnten Alkalien, selbst mit Sodalauge, in der Kälte rasch und glatt; auch bei der hier in Frage stehenden Hexabromverbindung ist das der Fall.

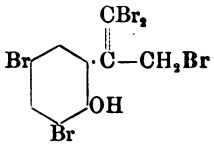
Digitized by Google

verschiedenen Wegen gewonnenen Pentahalogenderivate identisch.

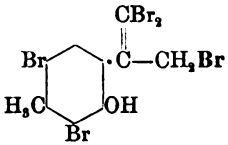
Zum Schlusse mögen die wichtigeren Ergebnisse der früheren und der vorliegenden Untersuchung zusammenfassend betrachtet werden:

o-Pseudobromide des *o-Isopropylphenols* und von Homologen desselben spalten leicht Bromwasserstoff ab. Es entstehen dabei rotgefärbte *o-Methylenchinone*, die aber nicht faßbar sind, da sie sich mit großer Geschwindigkeit in *Isopropenylphenolderivate* umlagern. Diese in der Seitenkette bromierten Isopropenylverbindungen sind sämtlich durch die leichte Austauschbarkeit eines ihrer Bromatome ausgezeichnet. Die hierdurch gewinnbaren Umwandlungsprodukte geben mittelst Bromwasserstoff die Muttersubstanzen zurück. In der folgenden Zusammenstellung der bisher untersuchten Derivate ist das reaktionsfähige Bromatom durch stärkeren Druck hervorgehoben:

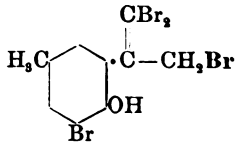
a)



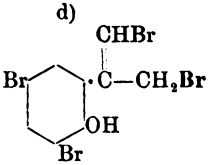
b)



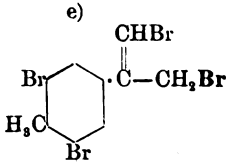
c)



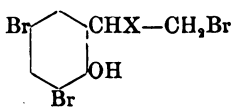
d)

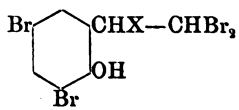


e)



In all diesen Verbindungen steht das leicht ersetzbare Bromatom an dem gesättigten Kohlenstoffatom der Isopropenylgruppe. Da Verbindungen der Art, wie sie die folgenden Formeln wiedergeben,





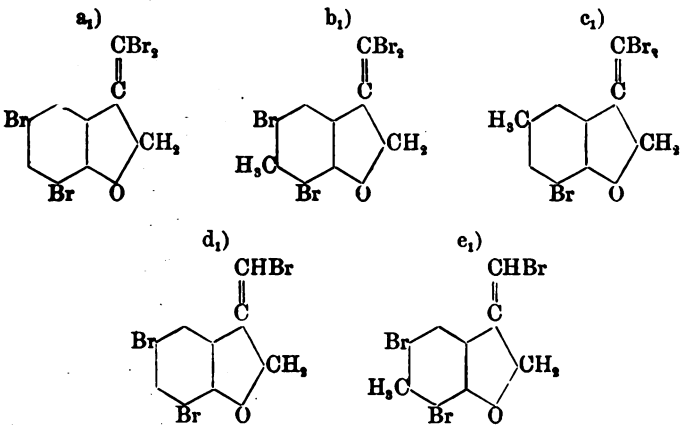
(X = OCH_3, OC_2H_5O usw.)

Digitized by Google

kein reaktionsfähiges Bromatom besitzen, so liegt die an bekannte Tatsache anschließende Folgerung nahe, daß die besondere Beweglichkeit des einen Halogenatoms in den Isopropenylphenolderivaten durch die Nachbarschaft des doppelt gebundenen Kohlenstoffpaares bedingt ist. Wieweit hierbei die Verknüpfung mit dem aromatischen Rest noch von Einfluß ist, soll das Studium entsprechender rein aliphatischer Verbindungen zeigen.

Es ist bemerkenswert, daß alle durch Austausch des Halogens gegen sauerstoffhaltige Reste (OCH_3, OC_2H_5, OC_2H_3O, OH) entstehenden Umwandlungsprodukte der oben formulierten Verbindungen durch konz. Schwefelsäure tief blau oder blauviolett gefärbt werden im Gegensatz zu den Muttersubstanzen, die keinerlei Veränderungen erleiden.

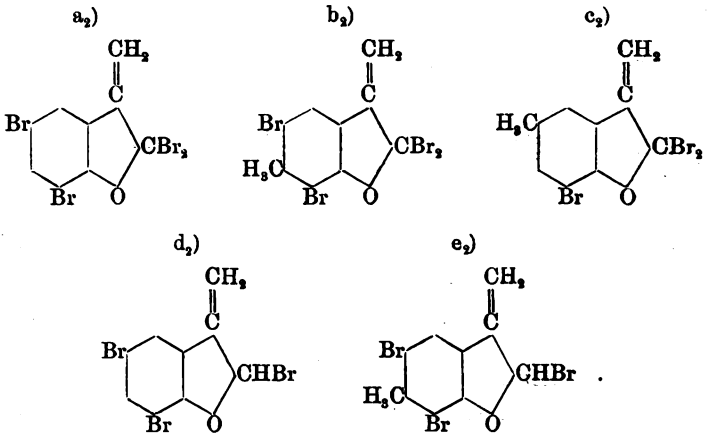
Werden die Isopropenylverbindungen a) bis e) mit bromwasserstoffentziehenden Mitteln behandelt, dann tritt das reaktionsfähige Bromatom mit dem Wasserstoff des Hydroxyls aus, und es entstehen Derivate des Cumarans, die kein leicht austauschbares Halogen enthalten:



a_1, b_1 und c_1 sind in Lösung ganz unbeständig; durch Autoxydation gehen sie in Derivate der *Cumaron-3-carbonsäure* über.

Digitized by Google

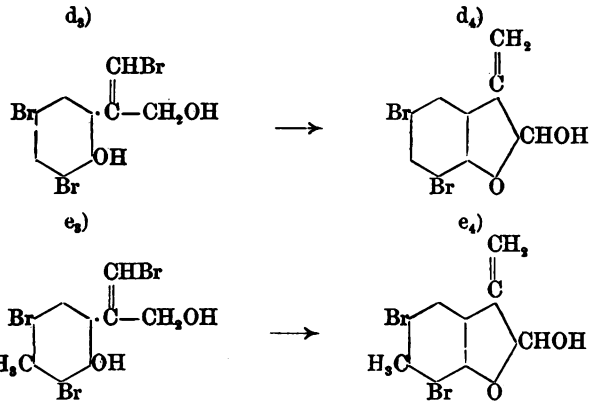
Beim Erhitzen für sich oder mit Bromwasserstoff-Eisessig erleiden alle diese Cumaranabkömmlinge eine Umwandlung in Isomere (a_2 bis e_2), und was hierbei besonders auffällt, das ist die Tatsache, daß die isomeren Verbindungen nun wieder ein leicht ersetzbares Bromatom besitzen.



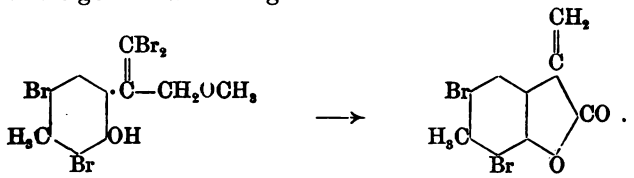
Auch hier ist, wie bei den Isopropenylphenolderivaten, die Reaktionsfähigkeit des einen Bromatoms dem Umstand zuzuschreiben, daß das Kohlenstoffatom, an dem das leicht ersetzbare Halogen haftet, mit einer Äthylengruppe verknüpft ist. Und auch hier beobachtet man wieder, daß die Umwandlungsprodukte, bei denen das Halogen gegen sauerstoffhaltige Reste ausgetauscht ist, durch konz. Schwefelsäure tief blau oder blauviolett gefärbt werden, während die mittelst Bromwasserstoff daraus zurückgewinnbaren Ausgangsstoffe keine Färbungen geben.

Eine merkwürdige Umwandlung, die bei genauer Betrachtung an die eben geschilderte erinnert, tritt bei den von den Isopropenylderivaten d) und e) sich ableitenden Alkoholen d_3) und e_3) ein, wenn sie mit verdünnten Laugen gekocht werden. Sie gehen dabei restlos in die Cumaranalkohole d_4) und e_4) über:

Digitized by Google



Die aus den Pentabromisopropenylverbindungen a) b) und c) hervorgehenden Alkohole erleiden erst beim Kochen ihrer Monomethyläther mit Natriumäthylat eine gleichartige Verwandlung:

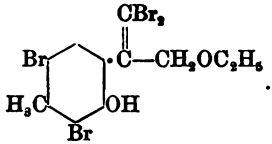


Experimenteller Teil.

A. Verbindungen, die ausgehend vom Thymol erhalten wurden.

I. Umwandlungsprodukte des α,α,γ-Tribrom-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl]-propens (III).[1])

α,α-Dibrom-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl]-γ-äthoxypropen,



Eine Lösung von einem Teil des Pentabromisopropenylkresols (III) in 40 Tln. Alkohol wird im ge-

[1]) Einige Umwandlungsprodukte sind schon in der ersten Abhandlung beschrieben worden. Die Nomenklatur und Bezifferung

Digitized by Google

schlossenen Gefäß 6 Stunden lang in einem siedenden Wasserbad erhitzt. Hierauf destilliert man den Alkohol zum größten Teil ab und versetzt den Rückstand mit verdünnter Natronlauge, in der sich das Reaktionsprodukt löst, während die unveränderte Pentabromverbindung damit in das alkaliunlösliche Tetrabrom-methylmethylencumaran (VIII) umgewandelt wird. Aus der filtrierten alkalischen Lösung fällen Säuren die Äthoxyverbindung aus, die man, nach dem Trocknen, durch Anreiben mit Benzin, Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus Benzin reinigt. Derbe Krystalle, die bei 97° schmelzen, sich in Alkohol, Benzol und Aceton leicht lösen, etwas schwerer in Eisessig und noch schwerer in Benzin.

0,1767 g gaben 0,1836 CO_2 und 0,0399 H_2O.
0,1562 g „ 0,2313 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{12}Br_4O_2$	Gef.
C	28,35	28,34
H	2,38	2,52
Br	62,97	63,02

Durch Bromwasserstoff-Eisessig wird die Äthoxygruppe leicht wieder durch Brom ersetzt und so der Ausgangsstoff zurückgebildet. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zuerst tief blau gefärbt, nach einiger Zeit wird sie grün und schließlich tritt unter Entweichen von Bromwasserstoff Abscheidung gelber Flocken und Entfärbung ein, genau wie bei der entsprechenden Methoxyverbindung.[1])

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisiert, bildet sie derbe Krystalle vom Schmelzp. 60°.

---

entspricht der im Literaturregister der organischen Chemie gebräuchlichen, die der in der ersten Abhandlung benutzten vorzuziehen ist.

[1]) Hierbei entstehen zwei Reaktionsprodukte, eines von der Zusammensetzung $C_{10}H_7OBr_3$ (Schmelzp. 260°), das andere $C_{10}H_6OBr_4$ (Schmelzp. 148°). Ihre Konstitution ließ sich bisher nicht ermitteln. Näheres siehe Dissert. Wicke, Marburg 1912, S. 30.

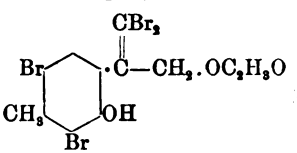
Digitized by Google

Verhalten gegen Natriumäthylat: Wird die Äthoxy- oder die Methoxyverbindung mit Natriumäthylat gekocht, dann wandelt sie sich in das *5,7-Dibrom-6-methyl-3-methylen-2-ketocumaran* (XI) um. 1 Tl. des Methyl- oder Äthyläthers wird mit einer Lösung von 1 Tl. Natrium in 20 Tln. absolutem Alkohol mehrere Stunden gekocht. Auf Wasserzusatz scheidet sich das Lacton aus. Aus Eisessig umkrystallisiert erhält man es in Nadeln, die bei 146° schmelzen und die sich mit dem auf anderen Wegen hergestellten Lacton identisch erweisen.

0,1660 g gaben 0,1954 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_6O_2Br_2$	Gef.
Br	50,30	50,09

α,α-Dibrom-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl]-γ-acetoxy-propen,



Wird eine heiße Lösung von 1 Tl. des Pentabromids (III) in 10 Tln. Eisessig mit einer Lösung von 0,4 Tln. Silberacetat (berechnet 0,32 Tle.) in Eisessig versetzt, dann tritt augenblicklich Abscheidung von Silberbromid ein. Nach kurzem Aufkochen filtriert man und versetzt das Filtrat mit viel Wasser. Das trockne Reaktionsprodukt wird aus Benzin umkrystallisiert. Neben derben Krystallen scheiden sich feine Nädelchen aus, die sich mechanisch leicht abtrennen lassen. Die derben Krystalle sind das Acetat, das bei 142° schmilzt. In Benzol löst es sich leicht, etwas schwerer in Alkohol und in Eisessig, noch weniger in Benzin.

0,1710 g gaben 0,1743 CO_2 und 0,0331 H_2O.
0,1489 g „ 0,2153 AgBr.

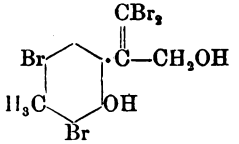
	Ber. für $C_{12}H_{10}Br_4O_3$	Gef.
C	27,59	27,80
H	1,93	2,17
Br	61,28	61,53

Digitized by Google

Von kalten verdünnten Alkalien wird die Acetylverbindung ohne Veränderung gelöst, beim Erwärmen tritt aber Verseifung ein. Konz. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe, die sich bald in eine grüne und schließlich schmutzig gelbe umwandelt.

Die neben dem Acetat entstandene, in feinen Nadeln krystallisierende Verbindung erwies sich als das nicht reaktionsfähige Tetrabrom-methyl-methylencumaran (VIII), dessen Bildung der bromwasserstoffentziehenden Wirkung des Silberacetats zuzuschreiben ist.

α,α-Dibrom-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl]-γ-oxypropen,



Man kocht die Lösung von 1 Tl. des vorher beschriebenen Acetats in 15 Tln. Alkohol, der man 1 Tl. 30 prozentige Kalilauge zugesetzt hat, etwa 5 Minuten lang. Dann verdünnt man mit Wasser und fällt den Alkohol mit Salzsäure aus. Durch Anreiben mit Benzin, Abpressen auf Ton und darauffolgendes Umkrystallisieren aus Petroläther reinigt man ihn. Die feinen Nadeln, die man so erhält, beginnen bei 82° zu sintern und schmelzen zwischen 85° und 88°. Auch nach öfterem Umkrystallisieren tritt hierin keine Änderung ein. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwerer in Benzin und in Petroläther. Wäßrige Alkalien lösen leicht ohne Veränderung. Konz. Schwefelsäure nimmt mit blauer Farbe auf, die aber bald verschwindet.

0,1254 g gaben 0,1150 CO_2 und 0,0211 H_2O.
0,0928 g „ 0,1458 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_8Br_4O_2$	Gef.
C	25,01	25,01
H	1,68	1,88
Br	66,65	66,86

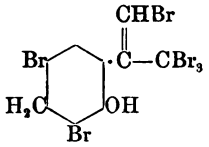
Mit einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff

Digitized by Google

in Eisessig reagiert der Alkohol, indem unter Austausch des Hydroxyls gegen Brom das Pentabromid zurückgebildet wird.

Diacetat. Aus dem Alkohol oder seinem vorher beschriebenen Acetat mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen und aus Petroläther umkrystallisiert. Täfelchen, die bei 85° schmelzen.

α,γ,γ,γ-Tetrabrom-β-[2-oxy-3,5-dibrom-4-methylphenyl]-propen,



Das *Pentabromisopropenylkresol* (III) tritt bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom nicht in Reaktion, wohl aber bei Wasserbadtemperatur.

3 g des Pentabromids werden mit 4 ccm Brom im Rohr 3 Stunden auf 100° erhitzt. Beim Verdunsten des Broms hinterbleibt eine halbfeste Masse, die mit Aceton und Wasser unter kräftiger Rotfärbung reagiert, also ein Pseudobromid enthält, wahrscheinlich ein durch Addition von 1 Mol. Brom entstandenes Heptabromid. Rein abscheiden ließ sich das Pseudobromid nicht. Das schmierige Reaktionsprodukt wird erst nach langem Stehen und öfterer Behandlung mit Benzin fest, wobei man die Abgabe von Bromwasserstoff beobachten kann. Krystallisiert man dann noch mehrmals aus Benzin unter Zugabe von Tierkohle um, dann erhält man glänzende, derbe, prismatische Krystalle, die bei 126—127° schmelzen. Mit Aceton und Wasser geben sie keine Rotfärbung mehr. Da die Verbindung alkalilöslich ist und nur sechs Bromatome im Molekül enthält, so ist anzunehmen, daß sie aus dem zuerst auftretenden Bromadditionsprodukt, einem Heptabrompseudobromid, durch Bromwasserstoffabgabe in ähnlicher Weise entstanden ist, wie das Pentabromisopropylkresol (III) aus dem Hexabrompseudobromid (I). Gleich der Pentabromverbindung reagiert

Digitized by Google

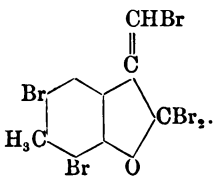
sie mit Silberacetat augenblicklich unter Abscheidung von Silberbromid und geht bei längerer Behandlung mit Alkalien unter Abspaltung von Bromwasserstoff in eine alkaliunlösliche Verbindung, ein Cumaranderivat, über.

0,2014 g gaben 0,3657 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_6OBr_6$	Gef.
Br	77,15	77,19

Acetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Derbe Prismen vom Schmelzp. 150° (Ber. Br 72,27, gef. 72,10).

2,2,5,7-Tetrabrom-3-brommethylen-6-methylcumaran,



Versetzt man eine alkoholische Lösung der eben beschriebenen Hexabromverbindung mit einer konz. wäßrigen Alkalilösung, dann entsteht ein voluminöser Niederschlag eines alkaliunlöslichen Produktes. Wird es aus Eisessig oder aus Benzin umkrystallisiert, dann erhält man prismatische Krystalle, die bei 184° schmelzen; daneben in geringer Menge feine Nadeln vom Schmelzpunkt 159° (Gef. Br 68,90 Proz.).

Die bei 184° schmelzende Verbindung erwies sich identisch mit dem Bromierungsprodukt des *Tetrabrommethylenmethylcumarans* (V). Eine Lösung des Tetrabromids in 10 Tln. Chloroform wird mit 2 Vol.-Tln. Brom versetzt und 48 Stunden sich selbst überlassen. Dann dunstet man Chloroform und überschüssiges Brom ab und krystalliert aus Benziu um. Prismatische Krystalle. Schmelzp. 184°. Der Mischschmelzpunkt der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Produkte zeigte keine Erniedrigung.

Digitized by Google

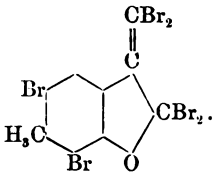
0,1704 g gaben 0,1380 CO_2 und 0,0144 H_2O.
0,2000 g (nach der ersten Methode dargestellt) gaben 0,3464 AgBr.
0,1202 g („ „ zweiten „ „) „ 0,2091 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_5OBr_5$	Gef.	
C	22,19	22,09	
H	0,94	0,95	
Br	73,92	73,71	74,03

Die Pentabrommethylencumaranverbindung ist in Alkohol schwer löslich, etwas leichter in Benzin, ziemlich leicht in Eisessig. Sie reagiert augenblicklich mit Silberacetat unter Abscheidung von Bromsilber. Von wäßrigen Alkalien und von konz. Schwefelsäure wird sie nicht angegriffen. Ihre benzolische Lösung ist gegen Luftsauerstoff beständig im Gegensatz zu dem analogen Tetrabromcumaranderivat (VI).

Daß die Verbindung auch aus dem noch zu beschreibenden, nicht reaktionsfähigen *5,7-Dibrom-3-brommethylen-6-methylcumaran* durch Bromierung — unter ähnlichen Bedingungen wie sie oben geschildert sind — entsteht, wurde in der Einleitung bemerkt. Dort wurde auch eine Erklärung für den Reaktionsverlauf gegeben.

2,2,5,7-Tetrabrom-3-dibrommethylen-6-methylcumaran,



Die vorher beschriebene Pentabromcumaranverbindung nimmt beim Bromieren in der Wärme noch ein Bromatom auf. Bequemer ist es, unmittelbar das Tetrabromcumaranderivat (V) als Ausgangsmaterial zu verwenden. Die Bromierung wird in der vorher beschriebenen Weise ausgeführt, nur erwärmt man 20 Stunden lang auf 50—60°. Der nach dem Abdunsten des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird mit Benzin verrieben, dann auf Ton abgepreßt und schließlich mehrmals aus Benzin umkrystallisiert. Man erhält kleine Täfel-

Digitized by Google

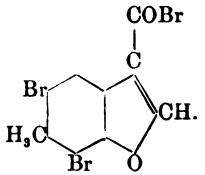
chen vom Schmelzp. 198°, die in Benzol und in Alkohol ziemlich leicht löslich sind, schwerer in Eisessig und in Benzin. Konz. Schwefelsäure und wäßrige Alkalien wirken nicht ein. Mit Silberacetat tritt leicht Umsetzung ein.

0,1750 g gaben 0,3186 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_4Br_6O$	Gef.
Br	77,41	77,47

II. Umwandlungsprodukte des 3-Dibrommethylen-5,7-dibrom-6-methylcumarans (VI).

5,7-Dibrom-6-methyl-cumaron-3-carbonsäurebromid,



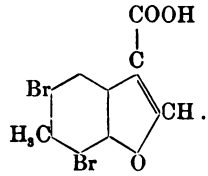
Diese, bei der Autoxydation des Dibrommethylencumaranderivates (VI) sich bildende Verbindung wurde am besten in der folgenden Weise gewonnen: 1 Tl. der Cumaranverbindung trägt man in 10 Tle. Benzol ein, erhitzt bis zum Sieden und leitet dann durch die erkaltende Lösung einen trocknen Luftstrom. Dabei entweicht Bromwasserstoff in großer Menge und die Lösung macht aus Jodkalium Jod frei, was auf die Gegenwart eines Superoxyds hindeutet. Nach etwa 2 Stunden wird das Benzol zum größten Teil abdestilliert und der Rest bei gewöhnlicher Temperatur rasch abgetrieben. Dem etwas schmierigen Rückstand, der stark nach gebromten Kresolen riecht, werden durch Verarbeiten mit Benzin-Benzol ölige Teile entzogen, dann wird er aus Benzin, unter Zusatz von Tierkohle, umkrystallisiert. Das Säurebromid wird so in farblosen, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten. Es schmilzt bei 137°, löst sich leicht in Benzol und in Eisessig, mäßig in Benzin. In verdünnten Alkalien ist es unlöslich. Konz. Schwefelsäure bewirkt keine Färbung.

Digitized by Google

0,1714 g gaben 0,1903 CO_2 und 0,0206 H_2O.
0,1431 g „ 0,2034 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_5O_2Br_1$	Gef.
C	30,23	30,28
H	1,27	1,35
Br	60,44	60,49

5,7-Dibrom-6-methyl-cumaron-3-carbonsäure.



Die Verseifung des vorher beschriebenen Säurebromids zur Säure gelingt am einfachsten durch Kochen mit etwas wasserhaltigem Eisessig, bis sich eine mit Wasser fällbare Probe des Reaktionsproduktes in Sodalauge klar auflöst, was nur kurze Zeit dauert. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in kleinen, derben Krystallen aus, die bei 272° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Eisessig und in Benzol, noch schwerer in Benzin.

0,1696 g gaben 0,2235 CO_2 und 0,0289 H_2O.
0,1447 g „ 0,1625 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_6O_3Br_2$	Gef.
C	35,93	35,94
H	1,81	1,91
Br	47,88	47,79

Methylester. Kocht man das Säurebromid einige Zeit mit wenig Methylalkohol, dann bildet sich der Ester, der beim Erkalten der Lösung in farblosen, langen, feinen Nadeln auskrystallisiert. Schmelzp. 154°. In Alkohol und in Eisessig ziemlich leicht löslich, etwas schwerer in Benzin. Kochende Alkalien verseifen leicht zur Säure.

0,1760 g gaben 0,1910 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_8O_3Br_2$	Gef.
Br	45,96	46,18

Äthylester. In der gleichen Weise wie der Methyl-

Digitized by Google

ester dargestellt. Kleine, prismatische Krystalle vom Schmelzp. 123°.

Anilid. Es wurde durch kurzes Erwärmen des Säurebromids mit Anilin im Wasserbad gewonnen. Aus Alkohol oder aus Eisessig krystallisiert es in farblosen, glänzenden, weichen Nadeln; es schmilzt bei 210°.

0,1399 g gaben 0,1284 AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_{11}O_2NBr_2$	Gef.
Br	39,10	39,06

III. Umwandlungsprodukte des 2,2,5,7-Tetrabrom-3-methylencumarans (V).

Dieses Methylencumaranderivat war früher durch Umlagerung des Isomeren von der Formel VI mittels Bromwasserstoff erhalten worden. Die Umwandlung tritt auch ein, wenn man das Dibrommethylencumaran (VI) kurze Zeit auf seinem Schmelzpunkt (179°) erhitzt.

Die Schmelze wurde fein gepulvert und dann zweimal aus Eisessig unter Zugabe von Tierkohle umkrystallisiert. Prismatische Krystalle vom Schmelzp. 140°.

0,1564 g gaben 0,2544 AgBr.

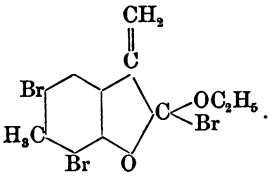
	Ber. für $C_{10}H_6OBr_4$	Gef.
Br	69,25	69,22

Das Verhalten und die Tatsache, daß der Mischschmelzpunkt keine Depression ergibt, lassen keinen Zweifel an der Übereinstimmung mit dem durch Bromwasserstoff erhaltenen Produkt.

Für die Darstellung des Umwandlungsproduktes (V) eignet sich die frühere Methode am besten. Wir haben das Verfahren noch etwas verbessern können: 1 Tl. der Tetrabromverbindung (VI) wird mit 10 Tln. Eisessig aufgekocht, wobei nur ein kleiner Teil gelöst wird, dann fügt man 4 Tle. einer gesättigten Lösung vom Bromwasserstoff-Eisessig hinzu und kocht weiter bis zur völligen Lösung. Beim Erkalten krystallisiert die isomere Verbindung (V) aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Einige Umwandlungsprodukte des reaktionsfähigen Tetrabromids sind schon in der ersten Abhandlung beschrieben.

Digitized by Google

2,5,7-Tribrom-2-äthoxy-3-methylen-6-methylcumaran,



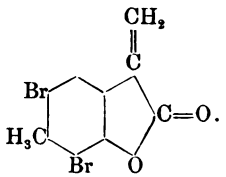
Man erhitzt 1 Tl. des Cumaranderivates mit 30 Tln. absolutem Äthylalkohol etwa 3 Stunden im geschlossenen Gefäß auf 100°. Dann destilliert man den größten Teil des Alkohols ab, den Rest läßt man verdunsten. Den Rückstand preßt man auf Ton ab und krystallisiert ihn dann aus Alkohol um. So erhält man die Äthoxyverbindung als feine, weiche Nadeln, die bei 115° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, weniger in Alkohol und in Eisessig, mäßig in Benzin. Gegen kalte, wäßrige Alkalien beständig.

0,1935 g gaben 0,2398 CO_2 und 0,0482 H_2O.
0,1572 g „ 0,2077 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{11}O_2Br_3$	Gef.
C	33,73	33,80
H	2,60	2,79
Br	56,18	56,23

Konz. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe, die aber bald in eine schmutzig braune übergeht. Bromwasserstoff-Eisessig führt glatt zum Ausgangsstoff zurück.

5,7-Dibrom-3-methylen-6-methyl-2-ketocumaran,



Das Lacton ist schon in der ersten Abhandlung beschrieben. Es wurde aus der, dem vorher genannten Äthoxyderivat analogen, Methoxyverbindung mittelst konz. Schwefelsäure gewonnen.

Einfacher läßt es sich aus dem ebenfalls bereits

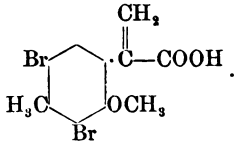
Digitized by Google

früher beschriebenen *2,5,7-Tribrom-2-acetoxy-3-methylen-6-methylcumaran* herstellen.

Das Acetat wird in Alkohol gelöst, Natronlauge im Überschuß hinzugefügt und die Lösung dann etwa 5 Minuten lang gekocht. Beim Verdünnen mit viel Wasser und darauffolgenden Ansäuren mit Salzsäure tritt anfänglich nur eine geringe Trübung auf, offenbar ist zunächst eine Säure entstanden, die erst allmählich in das Lacton übergeht, das sich nach mehrstündigem Stehen völlig abscheidet. Aus Benzin umkrystallisiert, erhält man es in Nadeln vom Schmelzp. 145°.

Das Lacton bildet mit Alkoholen bei Gegenwart geringer Mengen von Salzsäure acetalartige Verbindungen, die im folgenden beschrieben sind.

α-[3,5-Dibrom-2-methoxy-4-methylphenyl]-acrylsäure,



Beim Kochen einer alkoholischen Lösung des vorher beschriebenen Lactons mit verdünnter Natronlauge tritt Aufspaltung zur Oxysäure ein, die sich aber, wie schon früher erwähnt wurde, in freiem Zustand nicht abscheiden läßt, weil sie zu rasch in das Lacton zurückgeht.

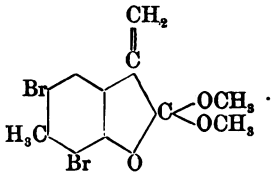
Schüttelt man die alkalische Lösung des Lactons mit einem Überschuß von Dimethylsulfat längere Zeit, dann entsteht der oben formulierte Methyläther. Durch Zusatz von viel Salzsäure wird er zur Abscheidung gebracht. Von unverändertem Lacton läßt er sich durch seine Löslichkeit in Sodalauge trennen. Man reinigt ihn durch Umkrystallisieren aus Benzin unter Zugabe von Tierkohle. Er krystallisiert in feinen, farblosen Nädelchen, die zwischen 119 und 120° schmelzen.

0,1466 g gaben 0,2027 CO_2 und 0,0372 H_2O.
0,0967 g „ 0,1036 AgBr.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_3Br_2$	Gef.
C	37,71	37,71
H	2,88	2,84
Br	45,69	45,59

5,7-Dibrom-6-methyl-3-methylen-2,2-dimethoxycumaran,



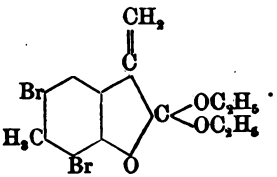
Eine Lösung des Lactons in 10 Tln. Methylalkohol, der man einen Tropfen verdünnte Salzsäure zusetzt, wird etwa 5 Minuten lang im Sieden gehalten. Beim Erkalten krystallisiert der Orthoester in derben, langen, farblosen Nadeln aus. Es schmilzt bei 97°, löst sich leicht in Benzol und in Eisessig, weniger leicht in Methylalkohol. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt ihn mit gelber Farbe auf. Kalte, verdünnte Alkalien verändern ihn nicht.

0,1862 g gaben 0,2698 CO_2 und 0,0550 H_2O.
0,1171 g „ 0,1204 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_3Br_2$	Gef.
C	39,56	39,52
H	3,32	3,30
Br	43,93	43,76

Wird der Orthoester mit starker Salzsäure in alkoholischer Lösung gekocht, dann tritt Rückbildung des Lactons ein. Mit Bromwasserstoff-Eisessig erfolgt sie im Verlauf weniger Stunden schon bei gewöhnlicher Temperatur.

5,7-Dibrom-6-methyl-3-methylen-2,2-diäthoxycumaran,



Digitized by Google

Ähnlich der Dimethoxyverbindung, durch Kochen einer Lösung des Lactons in 10 Tln. absolutem Alkohol bei Gegenwart einer Spur Salzsäure, erhältlich. Krystallisiert in feinen weißen Nadeln und schmilzt zwischen 66 und 68°.

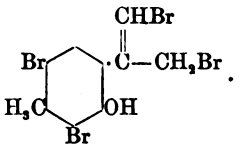
0,1156 g gaben 0,1106 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{16}O_3Br_2$	Gef.
Br	40,79	40,72

Die Äthylverbindung ist viel unbeständiger als die Methylverbindung. Schon beim Kochen mit 96 prozentigem Alkohol wird das Lacton langsam zurückgebildet.

IV. α,γ-Dibrom-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl]-propen und Umwandlungsprodukte.

α,γ-Dibrom-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl]-propen,



Eine Lösung des *Hexabrompseudobromids des Thymols* (I) wird so lange mit feinem Kupferpulver (Naturkupfer C) geschüttelt, bis eine Probe mit Aceton und Wasser keine Rotfärbung mehr gibt. Nach dem Verdunsten des Äthers wird der Rückstand getrocknet und dann aus Benzin umkrystallisiert. Das Tetrabromisopropenylkresol scheidet sich in derben, glänzenden Krystallen ab, die bei 107° schmelzen.

Die Ausbeute ist sehr gut. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Aceton, leicht in Alkohol, etwas schwerer in Eisessig und noch weniger in Benzin.

0,2201 g gaben 0,2091 CO_2, 0,0350 H_2O.
0,2082 g „ 0,3376 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_8OBr_4$	Gef.
C	25,87	25,91
H	1,74	1,78
Br	68,95	69,00

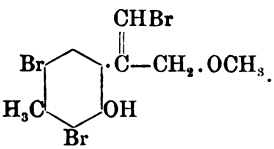
Digitized by Google

Von kalter konz. Schwefelsäure wird die Tetrabromverbindung nicht angegriffen. In verdünnten Alkalien löst sie sich leicht und kann aus diesen Lösungen beim sofortigen Ansäuern teilweise unverändert zurückerhalten werden. Beim Stehen der alkalischen Lösung tritt aber Abspaltung von Bromwasserstoff ein, und es scheidet sich das *5,7-Dibrom-6-methyl-3-brommethylencumaran* aus.

Das Tetrabromisopropenylkresol besitzt ein leicht austauschbares Bromatom. Einige der dadurch leicht erhältlichen Umwandlungsprodukte sind im folgenden beschrieben.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt. Aus Benzin umkrystallisiert derbe Krystalle, die bei 105° schmelzen.

α-Brom-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl]-γ-methoxypropen,



Eine Lösung der vorher beschriebenen Tetrabromverbindung in 40 Tln. Methylalkohol wird im verschlossenen Gefäß 5 Stunden auf 100° erhitzt. Dann wird der größte Teil des Alkohols abdestilliert, der Rest abgedunstet. Den gut getrockneten Rückstand krystallisiert man zur Reinigung aus Benzin um. Die Methoxyverbindung krystallisiert in feinen Nadeln aus, die bei 104° schmelzen. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Benzin. In verdünnten wäßrigen Alkalien unverändert löslich. Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle blauviolett.

0,2051 g gaben 0,2795 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_{11}O_2Br_3$	Gef.
Br	57,81	57,99

Digitized by Google

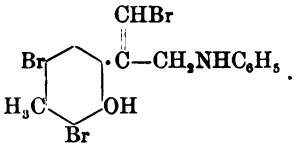
α-Brom-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl]-γ-äthoxypropen.

Ähnlich der Methoxyverbindung, aus dem Tetrabromid durch 10 stündiges Erhitzen mit 40 Tln. absolutem Alkohol erhältlich. Das trockene Reaktionsprodukt wird durch Verreiben mit Benzol und Abpressen auf Ton von anhaftenden Schmieren befreit und darauf aus Petroläther umkrystallisiert. Es scheiden sich große, wasserhelle Tafeln aus. Schmelzp. 71°. Die Löslichkeiten ähneln ganz denen des Methoxyderivats.

0,1840 g gaben 0,2420 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{13}O_2Br_3$	Gef.
Br	55,92	55,97

α-Brom-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl]-γ-anilidopropen,



Man erwärmt das Tetrabromisopropenylkresol mit Anilin einige Minuten im Wasserbade und gießt in stark verdünnte Salzsäure, wobei sich das Anilid als Öl abscheidet, das aber bald fest wird. Durch Anreiben mit Benzin und Abpressen auf Ton entfernt man schmierige Nebenprodukte und krystallisiert dann aus Benzin um. Weiche, glänzende, weiße Nädelchen vom Schmelzp. 96°, in Benzol leicht löslich, weniger in Eisessig und in Benzin. Konz. Schwefelsäure löst ohne Farbe.

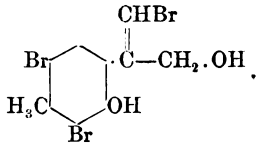
0,1768 g gaben 0,2080 AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_{14}ONBr_3$	Gef.
Br	50,39	50,07

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht liefert das Anilidoderivat eine *Diacetylverbindung*, die aus Benzin in Nädelchen krystallisiert und bei 167° schmilzt.

Digitized by Google

α-Brom-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl]-γ-oxypropen,



Der Ersatz des reaktionsfähigen Broms im Tetrabromisopropenylphenol durch die Hydroxylgruppe erfolgt mittelbar über das Acetat des Alkohols.

Acetylverbindung. Zu einer siedenden Lösung von 2 g der Tetrabromverbindung in Eisessig gibt man eine heiße Eisessiglösung von 0,9 g (theoretisch 0,75 g) Silberacetat. Es tritt augenblicklich Umsetzung ein. Nach dem Abfiltrieren des Bromsilbers wird das Acetat durch Zusatz von viel Wasser ausgefällt. Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren aus Benzin. Derbe Prismen vom Schmelzp. 129°, in Benzol leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol und in Eisessig, noch weniger in Benzin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett gefärbt.

0,1766 g gaben 0,2250 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{11}O_3Br_3$	Gef.
Br	54,12	54,22

Der *freie Alkohol* des Propenderivats wird gewonnen, indem man eine alkoholische Lösung des Acetats mit dem gleichen Gewicht 33 prozentiger Kalilauge versetzt und dann eben zum Sieden erhitzt (längeres Kochen ist aus dem unten angegebenen Grund zu vermeiden). Nach dem Verdünnen mit Wasser wird der Alkohol durch Säuren ausgefällt. Aus Benzin krystallisiert er in feinen, langen Nadeln. Er schmilzt bei 128°. Sehr leicht löslich in Äther und in Chloroform, leicht in Alkohol, Benzol und in Eisessig, schwerer in Benzin. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich der Alkohol tief blau.

0,1696 g gaben 0,2382 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_9Br_3O_2$	Gef.
Br	59,83	59,77

Digitized by Google

Mit Bromwasserstoff-Eisessig wird die alkoholische Hydroxylgruppe wieder leicht durch Brom ersetzt und so die Tetrabromverbindung zurückgebildet.

Diacetylverbindung. Aus dem Alkohol oder seinem Monoacetat mittelst Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt. Wird aus Benzin in derben Krystallen erhalten, die bei 63° schmelzen.

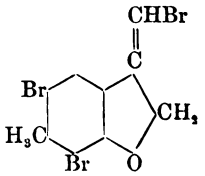
Umwandlung beim Kochen mit Laugen. Wird der Phenolalkohol mit wäßrigen Alkalien gekocht, dann erleidet er eine Umwandlung in das weiter unten beschriebene *2-Oxy-3-methylen-5,7-dibrom-6-methylcumaran.*

Quantitativ verläuft diese Umsetzung, wenn man den Alkohol mit einem Überschuß 33prozentiger Kalilauge zwei Stunden lang kocht. Auf Wasserzusatz fällt ein dicker, voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Trocknen aus wenig Benzol umkrystallisiert wird. Feine weiße Nädelchen, die bei 151° schmelzen und mit dem oben genannten Cumaranderivat in jeder Beziehung übereinstimmen.

0,1767 g gaben 0,2076 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_8O_2Br_2$	Gef.
Br	49,98	50,01

5,7-Dibrom-3-brommethylen-6-methylcumaran.



Bleibt die alkalische Lösung des Tetrabromisopropenylkresols einige Zeit stehen, dann scheiden sich kleine, weiße Nädelchen ab und schließlich erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Wird das Reaktionsprodukt aus Eisessig oder aus Benzin umkrystallisiert, dann schmilzt es, rasch erhitzt, bei etwa 140°. Der wiedererstarrte Schmelzfluß wird erst bei 157° flüssig; es hat,

Digitized by Google

wie weiter unten gezeigt wird, beim Schmelzen eine Umwandlung stattgefunden.

Das Reaktionsprodukt, dem man auf Grund seiner Entstehung und seines Verhaltens die obige Formel geben muß, erweist sich identisch mit einem schon von v. Baeyer und Seuffert aus der nicht reaktionsfähigen Tetrabromverbindung $C_{10}H_6OBr_4$ (VI) durch Reduktion erhaltenen Derivat, das sie als *4,5,7-Tribrom-3,6-dimethylcumaron* ansprachen.

Wir haben die Reduktion nach ihren Angaben mittels Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure wiederholt. Bei der geringen Löslichkeit der Tetrabromverbindung in Alkohol hat sich als Lösungsmittel ein Gemisch aus 2 Tln. Äther und 1 Tl. Alkohol besser bewährt. Die Ausbeuten sind nicht gut und zur Darstellung des Tribromderivats wird man die oben beschriebene Methode benutzen.

0,1492 g gaben 0,1655 CO_2 und 0,0193 H_2O.
0,1400 g „ 0,2064 AgBr

	Ber. für $C_{10}H_7OBr_3$	Gef.
C	31,34	31,34
H	1,84	1,85
Br	62,64	62,74

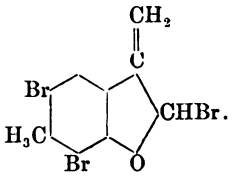
v. Baeyer und Seuffert fanden den Schmelzpunkt des Reduktionsproduktes bei 146—147°. Wir beobachteten ihn wechselnd zwischen 140 und 145°, vorausgesetzt, daß rasch erhitzt wurde. Bei langsamem Erhitzen findet man ihn bis zu 20° tiefer. Es hängt das damit zusammen, daß die Tribromverbindung beim Erhitzen die gleiche merkwürdige Umlagerung erleidet wie das Tetrabromid VI, aus dem es durch Reduktion entsteht. Es bildet sich eine isomere Verbindung, die durch ein leicht austauschbares Brom ausgezeichnet ist, während die Muttersubstanz auch bei stundenlangem Kochen mit Silberacetat in Eisessiglösung keine Umsetzung erleidet. Genau wie bei der um ein Bromatom reicheren Verbindung wird die Umwandlung auch durch Bromwasser-

Digitized by Google

stoff-Eisessig bewirkt, sie verläuft dann besonders leicht und vollständig. In dem Umwandlungsprodukt liegt das *2,5,7-Tribrom-3-methylen-6-methylcumaran vor.*

V. 2,5,7-Tribrom-3-methylen-6-methylcumaran und Umwandlungsprodukte.

2,5,7-Tribrom-3-methylen-6-methylcumaran,



Das vorher beschriebene *5,7-Dibrom-3-brommethylen-6-methylcumaran* wird in 10 Tln. heißem Eisessig gelöst, $^1/_2$ Tl. einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoff-Eisessig hinzugefügt und die Flüssigkeit kurz aufgekocht. Beim Erkalten scheidet sich dann die isomere Tribromverbindung aus. Die Umsetzung verläuft quantitativ. Das Reaktionsprodukt läßt sich bequem aus Eisessig und aus Benzin umkrystallisieren, in Alkohol löst er sich ziemlich schwer. Man erhält es in seideglänzenden Nadeln, die bei 157° schmelzen. Von wäßrigen Alkalien wird es nicht angegriffen, auch nicht von kalter konzentrierter Schwefelsäure.

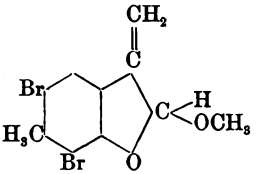
0,1726 g gaben 0,1978 CO_2 und 0,0292 H_2O
0,1376 g „ 0,2020 AgBr

	Ber. für $C_{10}H_7OBr_3$	Gef.
C	31,34	31,26
H	1,84	1,89
Br	62,64	62,47

Beim Erhitzen mit Alkoholen, Anilin, Silberacetat u. dgl. tauscht die Verbindung leicht ein Bromatom gegen einwertige Reste aus. Die so entstehenden Umwandlungsprodukte sind im folgenden beschrieben. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht das *5,7-Dibrom-3-methylen-6-methylencumaran.*

Digitized by Google

5,7-Dibrom-2-methoxy-3-methylen-6-methylcumaran,



Das vorher beschriebene Tribromcumaranderivat wird mit 50 Tln. Methylalkohol 4 Stunden lang im geschlossenen Gefäß auf 100° erhitzt. Durch teilweises Abdunsten des Alkohols wird das Reaktionsprodukt zur Abscheidung gebracht und durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt. Zu Büscheln angeordnete Nadeln, die bei 101° schmelzen. In Eisessig und in Benzol leicht löslich, schwerer in Alkohol und in Benzin. Bei der Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Krystalle tief blau. Mit Bromwasserstoff-Eisessig wird die Muttersubstanz zurückgebildet.

0,1400 g gaben 0,2030 CO_2 und 0,0385 H_2O.
0,1313 g „ 0,1483 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_2Br_2$	Gef.
C	39,52	39,55
H	3,02	3,08
Br	47,88	48,07

5,7-Dibrom-2-äthoxy-3-methylen-6-methylcumaran.

In der gleichen Weise wie der Methyläther durch Erhitzen mit absolutem Äthylalkohol darstellbar. Aus wenig Alkohol umkrystallisiert bildet die Äthylverbindung Nadeln vom Schmelzp. 65—66°. Ihr Verhalten ist ähnlich dem der Methylverbindung.

0,1455 g gaben 0,1572 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_2Br_2$	Gef.
Br	45,95	45,98

5,7-Dibrom-2-anilido-3-methylen-6-methylcumaran.

Eine Eisessiglösung gleicher Mengen Tribrommethylencumaran und Anilin wird etwa 5 Minuten lang gekocht. Das auf Wasserzusatz ausfallende Reaktionsprodukt läßt

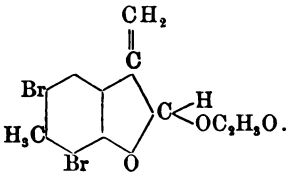
Digitized by Google

sich aus Eisessig oder aus Benzin umkrystallisieren. Derbe, farblose Krystalle, die bei 143° schmelzen. Kalte konzentrierte Schwefelsäure bewirkt keine Färbung; beim Erwärmen tritt aber Blaufärbung ein.

0,3350 g gaben 11,25 ccm Stickgas (20° und 742,7 mm).
0,1590 g „ 0,1508 AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_{13}ONBr_2$	Gef.
N	3,55	3,74
Br	40,48	40,36

5,7-Dibrom-2-acetoxy-3-methylen-6-methylcumaran,



Die Einwirkung von Silberacetat auf das Tribromcumaranderivat liefert zwei isomere Reaktionsprodukte. Dem einen, hauptsächlich entstehenden, kommt die obige Formel zu.

5 g der Tribromverbindung werden in siedendem Eisessig gelöst und dann mit einer kochenden Lösung von 2,75 g Silberacetat (theoretisch 2,2 g) in Eisessig versetzt. Die Umsetzung erfolgt augenblicklich. Man filtriert vom Bromsilber ab, fällt das Reaktionsprodukt mit Wasser aus, trocknet es und krystallisiert es zweimal aus Benzin um, wobei das Isomere in der Mutterlauge verbleibt. Die reine Acetoxyverbindung wird so in feinen Nädelchen erhalten, die bei 131—132° schmelzen. Sie ist in Eisessig leicht löslich, schwerer in Benzin und in Alkohol. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sie sich tief blauviolett. Bromwasserstoff-Eisessig verwandelt sie in den Ausgangsstoff zurück.

0,1270 g gaben 0,1317 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{10}O_3Br_2$	Gef.
Br	44,18	44,13

Durch Alkalien wird das Acetat zu dem nachher beschriebenen, sekundären Alkohol verseift.

Digitized by Google

Isomere Acetylverbindung. Die von der Umkrystallisation des Acetats stammenden Benzinmutterlaugen werden abgedunstet und der Rückstand mehrmals aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Es fallen glänzende Blättchen aus, die bei 104° schmelzen und die durch konzentrierte Schwefelsäure tief blau gefärbt werden. Durch Bromwasserstoff-Eisessig wird die Tribromverbindung nicht wieder zurückgebildet.

0,1246 g gaben 0,1296 AgBr.

	Ber. für $C_{13}H_{10}O_3Br_2$	Gef.
Br	44,18	44,26

Wird die alkoholische Lösung der Verbindung mit wäßrigem Alkali versetzt und kurze Zeit gekocht, dann tritt Verseifung ein. Es entsteht aber kein Alkohol, sondern eine alkali- und auch sodalösliche Verbindung, also offenbar eine Carbonsäure.

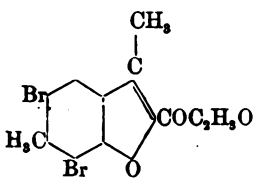
Das aus der alkalischen Lösung mit Säuren ausfällbare Produkt wird aus Eisessig in sternförmigen Krystallen erhalten, die bei 225° schwach zu sintern beginnen und bei 251° schmelzen. In Alkalien lösen sie sich erst bei längerem Erwärmen wieder auf, die primär entstandene Säure ist also anscheinend in ein Lacton verwandelt worden.

0,0986 g gaben 0,1161 AgBr

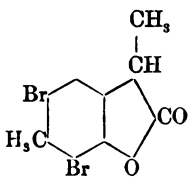
	Ber. für $C_{10}H_8O_3Br_2$	Gef.
Br	49,98	50,10

Gibt man der isomeren Acetylverbindung die Formel 1, dann ist die Bildung einer Säure bei der Verseifung und ihr leichter Übergang in ein Lacton, dem Formel 2 zukäme, begreiflich.

1.



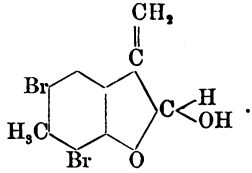
2.



Digitized by Google

Wieweit diese Auffassung den Tatsachen entspricht, muß eine eingehendere Untersuchung lehren. Schwierigkeiten bietet die Materialbeschaffung, da das Acetat vom Schmelzp. 104° nur in sehr geringer Menge entsteht.

5,7-Dibrom-2-oxy-3-methylen-6-methylcumaran,



Eine Lösung von 1 Tl. des vorher beschriebenen Acetats vom Schmelzp. 131° in 30 Tln. Alkohol wird mit 2 Tln. einer 33prozentigen Kalilauge versetzt und die Flüssigkeit dann 5 Minuten im Sieden gehalten. Auf Wasserzusatz wird das Verseifungsprodukt gefällt, das man nach dem Trocknen zur Reinigung in Benzol löst und durch Zugabe von Benzin dann zur Krystallisation bringt. Die feinen Nädelchen, die zu Büscheln gruppiert sind, schmelzen bei 151°. In Alkohol und in Eisessig sind sie leicht löslich, etwas schwerer in Benzol, schwer in Benzin. Von wäßrigen Alkalien wird die Verbindung nicht verändert. Konzentrierte Schwefelsäure färbt sie tief blauviolett.

0,0594 g gaben 0,0820 CO_2 und 0,0145 H_2O.
0,1428 g „ 0,1672 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_8O_2Br_2$	Gef.
C	37,50	37,65
H	2,52	2,73
Br	49,98	49,83

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig wird die Hydroxylgruppe leicht durch Brom ersetzt und so das *Tribrommethyl-methylencumaran* zurückgebildet.

Mittelst Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure erhält man das Acetat vom Schmelzp. 131° zurück.

Daß der sekundäre Cumaranalkohol auch recht glatt aus dem *α-Brom-β-[3,5-dibrom-2-oxy-4-methylphenyl]-γ-oxy-*

Digitized by Google

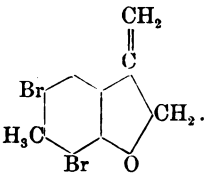
propen beim Kochen mit wäßrigen Alkalien entsteht, ist weiter oben schon hervorgehoben worden.

Oxydation. Der Beweis, daß es sich bei der hier geschilderten Verbindung um einen sekundären Alkohol handelt, wurde durch Oxydation erbracht, es entsteht dabei das *5,7-Dibrom-3-methylen-6-methyl-2-ketocumaran*: 1 g des Cumaranalkohols wurde in Eisessiglösung tropfenweise mit einer Lösung von 0,21 g Chromsäureanhydrid in dem gleichen Lösungsmittel versetzt. Die Oxydation erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell. Tritt keine Farbänderung mehr ein, dann wird das Reaktionsprodukt durch Wasserzusatz zur Abscheidung gebracht. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzin, unter Zusatz von Tierkohle, erhält man die Verbindung rein. Sie schmilzt bei 146° und ist identisch mit dem oben genannten, schon früher beschriebenen Ketocumaran.

0,1466 g gaben 0,1724 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_6O_2Br_2$	Gef.
Br	50,30	50,05

5,7-Dibrom-3-methylen-6-methylcumaran,



Eine ätherische Lösung des reaktionsfähigen *Tribrommethyl-methylencumarans* versetzt man mit Zinkstaub (dem drei- bis vierfachen der berechneten Menge) und gibt nach und nach alkoholische Salzsäure hinzu. Tritt keine lebhafte Reaktion mehr ein, dann läßt man unter erneutem Zusatz von Salzsäure noch etwa eine Stunde stehen, filtriert und dunstet dann den Äther ab. Zur Reinigung wird der Rückstand in Alkohol gelöst, Wasser bis zur beginnenden Trübung zur Lösung gegeben, dann unter Zusatz von Tierkohle einige Zeit gekocht und

Digitized by Google

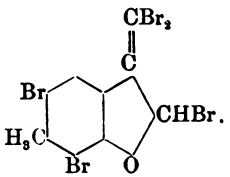
schließlich filtriert. Beim Erkalten krystallisieren lange, farblose Nadeln aus, die bei 74° schmelzen. Benzol, Benzin und Eisessig lösen leicht, Methyl- und Äthylalkohol etwas schwerer. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelb gefärbt, beim Erwärmen geht die Farbe in ein intensives Blau über.

0,1228 g gaben 0,1775 CO_2 und 0,0286 H_2O.
0,1124 g „ 0,1386 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_8OBr_2$	Gef.
C	39,48	39,42
H	2,65	2,61
Br	52,61	52,48

VI. 2,5,7-Tribrom-3-dibrommethylen-6-methylcumaran und Umwandlungsprodukte.

2,5,7-Tribrom-3-dibrommethylen-6-methylcumaran,



Diese Pentabromverbindung entsteht bei der Bromierung des *2,5,7-Tribrom-3-methylen-6-methylcumarans.* Wie dieses besitzt sie ein leicht austauschbares Bromatom und beim Ersatz desselben durch die Hydroxylgruppe entsteht, wie bei dem Tribromderivat, eine Verbindung mit Alkoholnatur. Aus diesen Gründen erteilen wir dem Pentabromid die obige Formel.

Zur Darstellung des Pentabromids wird die Lösung von 1 Tl. der Tribromverbindung in 10 Tln. Chloroform mit 2 Vol.-Tln Brom versetzt und 20 Stunden lang auf schwach siedendem Wasserbad erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel verdunstet und der Rückstand aus Benzin umkrystallisiert. Es scheiden sich sternförmig angeordnete Nädelchen aus, die bei 177° schmelzen. Aus Benzin und Eisessig läßt sich die Verbindung bequem umkrystallisieren, in Chloroform und in Benzol ist sie leicht

Digitized by Google

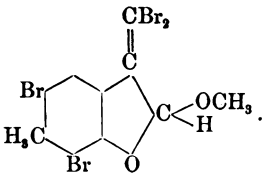
löslich, schwerer in Alkohol. Konz. Schwefelsäure greift die Verbindung nicht an, auch nicht beim Erwärmen auf Wasserbadtemperatur, während die nachher beschriebenen Umwandlungsprodukte grünlichblau gefärbt werden.

Beim Kochen einer Eisessiglösung des Pentabromids mit Bromwasserstoff oder beim Erhitzen für sich tritt keine Veränderung ein.

0,1822 g gaben 0,1496 CO_2 und 0,0160 H_2O.
0,1304 g „ 0,2261 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_5OBr_5$	Gef.
C	22,19	22,39
H	0,94	0,98
Br	73,92	73,79

5,7-Dibrom-2-methoxy-3-dibrommethylen-6-methylcumaran,



Beim sechsstündigen Erhitzen der Pentabromverbindung mit 100 Tln. Methylalkohol im Rohr auf 100° ist die Umwandlung in die Methoxyverbindung eine vollständige. Beim Erkalten scheiden sich dann lange, haarförmige Krystalle ab, deren Schmelzpunkt bei 184° liegt. Benzol löst leicht, schwerer Eisessig und Alkohol, Benzin schwer. In Berührung mit konz. Schwefelsäure tritt eine kräftig bläulichgrüne Färbung auf.

0,1694 g gaben 0,2590 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_6O_2Br_4$	Gef.
Br	62,02	62,05

Mit Bromwasserstoff-Eisessig erfolgt Rückbildung des Pentabromids.

5,7-Dibrom-2-äthoxy-3-dibrommethylen-6-methylcumaran.

Wird in der gleichen Weise wie die Methylverbindung gewonnen. Erhitzungsdauer 8 Stunden. Gleicht

Digitized by Google

in der Krystallform, den Löslichkeitsverhältnissen und im Verhalten der Methylverbindung. Schmelzp. 132°.

0,1836 g gaben 0,2724 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{10}O_2Br_4$	Gef.
Br	63,22	63,14

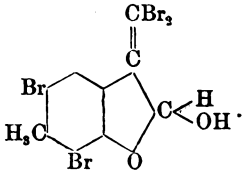
5,7-Dibrom-3-dibrommethylen-2-anilido-6-methylcumaran.

Eine Lösung der Pentabromverbindung in wenig Anilin wird 5 Minuten lang im Wasserbad erhitzt. Dann wird mit Eisessig versetzt und das Reaktionsprodukt mit Wasser gefällt. Aus Eisessig umkrystallisiert, gelb gefärbte Nädelchen vom Schmelzp. 160°. In Benzol leicht löslich, schwerer in Eisessig, Alkohol und in Benzin. Konz. Schwefelsäure löst mit schwach gelber Farbe.

0,2184 g gaben 0,3041 AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_{11}ONBr_4$	Gef.
Br	59,35	59,25

5,7-Dibrom-2-oxy-3-dibrommethylen-6-methylcumaran,



Dieser Alkohol wurde nicht unmittelbar gewonnen, sondern durch Verseifung seiner Acetylverbindung, die bei der Umsetzung des Pentabromids mit Silberacetat entsteht.

Acetylverbindung. 2 g Pentabromverbindung und 1,5 g Silberacetat werden mit 100 ccm Eisessig versetzt und dann eine Minute zum Sieden erhitzt. Vom Bromsilber wird abfiltriert, das Reaktionsprodukt mit Wasser gefällt, getrocknet und aus Benzin umkrystalliert. Lange, feine Nadeln, die bei 161° schmelzen, sich in Benzol ziemlich leicht lösen, schwerer in Eisessig und Alkohol, noch weniger in Benzin. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure bläulichgrün.

Digitized by Google

0,2402 g gaben 0,3478 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_8O_3Br_4$	Gef.
Br	61,52	61,62

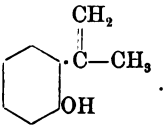
Verseifung des Acetats. Die Acetylverbindung wird in etwa 15 Tln. Alkohol aufgeschlämmt und, nachdem man zum Sieden erhitzt hat, tropfenweise mit verdünnter Natronlauge versetzt bis völlige Lösung eingetreten ist. Das mit Wasser fällbare Reaktionsprodukt wird zur Reinigung aus Eisessig umkrystallisiert. Nädelchen vom Schmelzp. 185°, in Alkohol und in Eisessig ziemlich leicht löslich, leicht in Benzol, schwerer in Benzin. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich die Verbindung blaugrün. Bromwasserstoff-Eisessig bildet das Pentabromid zurück, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure die Acetylverbindung; es liegt hiernach unzweifelhaft ein Alkohol vor.

0,2153 g gaben 0,3381 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_6O_2Br_4$	Gef.
Br	66,93	66,86

B. Vom o-Oxy-isopropenylbenzol hergeleitete Verbindungen.

β-[2-Oxyphenyl]-propen[1]) [o-Oxyisopropenylbenzol],



Zur Darstellung des o-Oxyisopropenylbenzols verfuhren wir nach den Angaben von Höring und Baum[1]). Aus dem Natriumsalz des Salicylsäuremethylesters wurde zunächst mittelst Magnesiumjodmethyl das *β-Oxy-β-[2-oxyphenyl]-propan* gewonnen, das bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unter Wasserabspaltung in das Propenderivat übergeht.

Zu 4,6 g Natrium, die man in 50 ccm trocknem Toluol

[1]) Béhal und Tiffeneau, Bull. [4] 3, 315 (1908). Höring und Baum, D. R.-P. Nr. 208886 und 208962. Fries und Volk, diese Annalen **379**, 95 (1911).

Digitized by Google

fein verteilt, fügt man 30 g Salicylsäuremethylester. Erwärmt man das Gemisch auf dem Wasserbad, dann tritt nach kurzer Zeit lebhafte Reaktion ein. Man versetzt dann nochmals mit 100 ccm Toluol und erwärmt unter öfterem Schütteln so lange, bis alles Natrium in Umsetzung getreten ist. Zu der toluolischen Suspension des Natriumsalzes läßt man dann, unter Eiswasserkühlung, eine ätherische Lösung von Magnesiumjodmethyl, aus 12 g Magnesium und 70 g Jodmethyl bereitet, langsam hinzufließen. Durch zweistündiges Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und öfteres Durchschütteln der Mischung wird die Reaktion zu Ende geführt. Dann wird verdünnte Essigsäure zugesetzt bis alles in Lösung gegangen ist, die beiden Schichten im Scheidetrichter getrennt, die untere wäßrige einmal ausgeäthert und der Ätherauszug mit der oberen Toluol-Ätherlösung vereinigt. Diese wird zunächst, zur Entfernung der Essigsäure, mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt, dann entzieht man ihr das Reaktionsprodukt durch öfteres Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge. Den alkalischen Auszug erwärmt man etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade, um beigemengten, unveränderten Ester zu verseifen und bringt dann den *Oxyphenylisopropylalkohol* durch drei- bis vierstündiges Einleiten von Kohlendioxyd zur Ausscheidung. Das etwas dunkel gefärbte Öl wird ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther vertrieben und der Rückstand dann destilliert. Zwischen 110 und 130° wird die Hauptmenge des Wassers abgespalten und von 197—205° geht das *o-Oxyisopropenylbenzol* über, das bei nochmaliger Destillation den Siedep. 204° zeigt. Ausbeute 16 g.

Die Propenverbindung wird, wie wir fanden, durch Säuren rasch polymerisiert. Auch bei längerem Stehen tritt diese Polymerisation ein. Das Polymere ist dimolekular.

Dimolekulares o-Oxyisopropenylbenzol.

Die ätherische Lösung des Oxyisopropenylbenzols wird mit Salzsäure gesättigt und dann 24 Stunden sich

Digitized by Google

selbst überlassen. Verdunstet man jetzt den Äther, dann hinterbleibt zunächst ein Öl, das aber bald krystallin erstarrt. Das Polymerisationsprodukt läßt sich aus Petroläther umkrystallisieren. Es wird dann in kleinen Täfelchen erhalten, die meist so geschichtet sind, daß das Ganze wie Büschel erscheint. Schmelzp. 97°. In Äther, Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich, schwerer in Benzin und noch schwerer in Petroläther. In wäßrigen Alkalien löst sich die polymere Verbindung nur sehr schwer und durch viel Wasser wird sie aus den Lösungen wieder abgeschieden. Dementsprechend kann man sie auch der alkalischen Lösung durch Äther leicht entziehen.

0,1728 g gaben 0,5106 CO_2 und 0,1175 H_2O.
0,1406 g „ 0,4150 CO_2 „ 0,0965 H_2O.
0,1810 g „ in 15,67 g Benzol 0,24° Gefrierpunktserniedrigung.
0,2710 g „ „ 15,67 g „ 0,335° „ .

	Ber. für $C_{18}H_{20}O_2$	Gef.	
C	80,55	80,59	80,50
H	7,52	7,61	7,68
M	268,16	240,6	258,1

Wie seine früher beschriebenen Homologen[1]), so wird auch das polymere *o-Oxyisopropenylbenzol* beim Erhitzen wieder entpolymerisiert. Destilliert man es, so steigt das Thermometer zuerst bis auf 285°. Bei mehrmals wiederholter Destillation geht schließlich alles zwischen 200 und 210° über. Daß wirklich die einfache Oxyverbindung zurückgebildet ist, ergibt sich einmal aus der leichten Löslichkeit in Alkali und dann durch das Verhalten gegen Brom, wobei das weiter unten beschriebene *Pentabrompseudobromid* des *o-Oxyisopropylbenzols* vom Schmelzpunkt 126° entsteht.

[1]) Fries u. Fickewirth, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 367 (1906). Die dort verzeichnete Angabe, daß die dimolekularen Polymeren des *2-Oxy-4-methyl-isopropenylbenzols* und des *2-Oxy-5-methylisopropenylbenzols* in Akali unlöslich seien, ist nicht richtig. Wie die hier beschriebene Muttersubstanz werden sie von starken wäßrigen Alkalien aufgenommen, wenn auch nur schwer und langsam.

Digitized by Google

Es ist bemerkenswert, daß die dimolekulare Verbindung sowohl bei der Acetylierung als auch bei der Methylierung nur eine Hydroxylgruppe zu erkennen gibt. Mit der Auffassung solcher dimolekularen Polymeren als Cyclobutanderivate steht das nicht im Einklang.

Monoacetylverbindung. Die Acetylierung wurde in der üblichen Weise, durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat, bewirkt. Aus Petroläther krystallisiert das Acetat in derben Krystallen, die bei 96—97° schmelzen.

0,1378 g gaben 0,3896 CO_2 und 0,0862 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{22}O_3$	Gef.
C	77,38	77,11
H	7,15	7,00

Monomethyläther. Die dimolekulare Verbindung wird in wenig Alkohol gelöst, Natronlauge und Dimethylsulfat in großem Überschuß hinzugefügt und das Ganze längere Zeit kräftig durchgeschüttelt. Das sich ausscheidende feste Reaktionsprodukt wird aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert, wodurch man es in prismatischen Krystallen erhält, die bei 115—117° schmelzen.

I. 0,1193 g gaben 0,3512 CO_2 und 0,0815 H_2O.
II. 0,1067 g „ 0,3134 CO_2 „ 0,0720 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{22}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	80,80	80,29	80,11
H	7,68	7,64	7,55

Bromierung des Polymeren. Eine Lösung von 1 Tl. des Polymerisationsproduktes in 5 Tln. Chloroform wird nach und nach, unter Wasserkühlung, mit $1^1/_2$ Vol.-Tln. Brom versetzt und dann 20 Stunden auf etwa 50° erwärmt. Der nach dem Abdunsten des Chloroforms verbleibende Rückstand läßt sich aus Benzin umkrystallisieren. Es scheidet sich in derben prismatischen Krystallen ab und schmilzt bei 149°. Leicht löslich in Ben-

Digitized by Google

zol, Alkohol und in Eisessig, schwerer in Benzin. Der Analyse nach ist eine *Tetrabromverbindung* entstanden.

0,1730 g gaben 0,2343 CO_2 und 0,0416 H_2O.
0,1553 g „ 0,2002 AgBr.

	Ber. für $C_{18}H_{16}Br_4O_2$	Gef.
C	37,00	36,94
H	2,76	2,69
Br	54,77	54,86

In Alkalien ist das Tetrabromderivat unverändert löslich und zwar leichter als die halogenfreie Verbindung. Bei starker Verdünnung fällt es aus diesen Lösungen wieder aus. Auch das Tetrabromid gibt bei der Acetylierung nur eine Hydroxylgruppe zu erkennen.

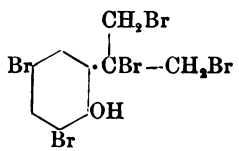
Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat oder Anhydrid und Schwefelsäure darstellbar. Aus Benzin glänzende, prismatische Krystalle. Schmelzp. 159 bis 160°.

0,1284 g gaben 0,1538 AgBr.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_3Br_4$	Gef.
Br	51,09	50,97

I. α,β,γ-Tribrom-β-[2-oxy-3,5-dibromphenyl]-propan und Umwandlungsprodukte.

α,β,γ-Tribrom-β-[2-oxy-3,5-dibromphenyl]-propan.
(*Pentabrom-o-isopropylphenolpseudobromid*),



Brom führt unter Bedingungen, bei denen das β-[2-Oxy-4-methylphenyl]-propan in ein Hexabrompseudobromid des Thymols übergeht, das β-[2-Oxyphenyl]-propen nur in ein Pentabrompseudobromid über, das erst bei energischerer Einwirkung des Broms ein Hexabromid liefert.

Digitized by Google

Zu einer Lösung von 10 g des o-Oxyisopropenylbenzols in 40 ccm Chloroform läßt man, unter Kühlung mit einer Kältemischung und kräftigem Schütteln, 15 ccm Brom rasch hinzufließen. Um die Luftfeuchtigkeit fern zu halten, verschließt man das Gefäß mit einem Chlorcalciumrohr und läßt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Zwischendurch erwärmt man einigemal auf dem Wasserbade, um den gelösten Bromwasserstoff zu vertreiben.

Dann wird das Lösungsmittel in einer flachen Schale möglichst rasch abgedunstet, der Rückstand mit Benzin gründlich verrieben und hierauf scharf abgesaugt und auf Ton getrocknet. Zur Reinigung krystallisiert man aus viel Benzin um und erhält dann das Pseudobromid in Form glänzender, prismatischer Krystalle, die bei 126° schmelzen. In Äther, Aceton, Chloroform und in Benzol ist es leicht löslich, schwerer in Eisessig, in Benzin nur mäßig. Alkohol löst nicht ohne Veränderung. Konz. Schwefelsäure bewirkt keine Färbung.

0,1704 g gaben 0,1269 CO_2 und 0,0202 H_2O.
0,1265 g „ 0,2234 AgBr.

	Ber. für $C_9H_7OBr_5$	Gef.
C	20,34	20,31
H	1,33	1,67
Br	75,31	75,15

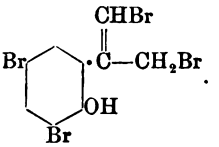
Das Pentabromderivat ähnelt im Verhalten dem Hexabromthymolpseudobromid. Wie dieses geht es mit Aceton und Wasser in ein rotes Methylenchinon über, das sich aber auch hier nicht fassen läßt, da es sich mit großer Geschwindigkeit in das nachher beschriebene Isomere umlagert.

Auch beim Kochen mit Methyl- und Äthylalkohol tritt die gleiche Umwandlung ein.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und konz. Schwefelsäure dargestellt. Aus Benzin derbe Prismen, die bei 127° schmelzen. (Ber. Br 69,63, gef. 69,73.)

Digitized by Google

α,γ-Dibrom-β-[2-oxy-3,5-dibromphenyl]-propen,



Eine Lösung des Pentabrompseudobromids in 5 Tln. Aceton wird tropfenweise, unter Schütteln, mit 3 Tln. Wasser versetzt. Die Lösung färbt sich dabei rot, nach wenigen Minuten ist sie aber wieder farblos und auch erneuter Wasserzusatz ruft keine Färbung mehr hervor. Man gießt dann in Wasser. Das sich zunächst ölig ausscheidende Reaktionsprodukt wird bald fest. Durch Umkrystallisieren aus Benzin erhält man es in farblosen, derben, glänzenden Krystallen. Es schmilzt bei 111°. Benzol, Alkohol und Eisessig lösen es leicht, Benzin schwerer. Kalte Schwefelsäure bewirkt keine Veränderung. Auch aus der Lösung in wäßrigen Alkalien kann es unverändert wiedererhalten werden, wenn man es sofort wieder ausfällt.

0,1560 g gaben 0,1362 CO_2 und 0,0192 H_2O.
0,1155 g „ 0,1926 AgBr.

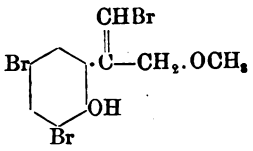
	Ber. für $C_9H_6OBr_4$	Gef.
C	24,01	23,81
H	1,34	1,38
Br	71,09	70,97

Die Tetrabromverbindung gleicht im Verhalten ganz dem oben beschriebenen *Tetrabromisopropenylkresol.* Es besitzt wie dieses ein leicht austauschbares Bromatom und wird durch Alkalien, unter Abspaltung von Bromwasserstoff, in ein Tribrommethylencumaran verwandelt.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure gewonnen. Krystallisiert aus Petroläther in prismatischen Krystallen. Schmelzp. 102°. (Ber. Br 65,02, gef. 64,92.)

Digitized by Google

α-Brom-β-[2-oxy-3,5-dibromphenyl]-γ-methoxypropen,



Der Methyläther wird, von dem vorher beschriebenen *Tetrabrom-o-isopropenylphenol* ausgehend, in der gleichen Weise gewonnen, wie das entsprechende, oben beschriebene 4-Methylderivat.

Aus Petroläther umkrystallisiert, farblose Nädelchen vom Schmelzp. 81°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und in Benzol, etwas schwerer in Benzin, noch weniger in Petroläther.

0,1073 g gaben 0,1180 CO_2 und 0,0226 H_2O.
0,1050 g „ 0,1477 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_8O_2Br_2$	Gef.
C	29,93	29,99
H	2,26	2,36
Br	59,83	59,86

Wäßrige Alkalien lösen unverändert. Konz. Schwefelsäure färbt die Verbindung violett. Mittelst Bromwasserstoff-Eisessig wird Methoxyl wieder durch Brom ersetzt.

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure darstellbar. Aus Petroläther Täfelchen vom Schmelzpunkt 95—96°. (Ber. Br 54,15, gef. 54,08.)

α-Brom-β-[2-oxy-3,5-dibromphenyl]-γ-anilidopropen.

Die Darstellung und Reinigung des Anilids erfolgt geradeso wie die der entsprechenden 4-Methylverbindung, der es auch im Verhalten gleicht. Aus Eisessig krystallisiert es in Nädelchen, die bei 131° schmelzen.

0,1107 g gaben 0,1344 AgBr.

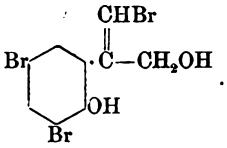
	Ber. für $C_{15}H_{11}ONBr_2$	Gef.
Br	51,92	51,67

Beim Kochen der Anilidoverbindung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht wieder eine *Di-*

Digitized by Google

acetylverbindung, die aus Benzin in derben Nädelchen krystallisiert und bei 154° schmilzt.

α-Brom-β-[2-oxy-3,5-dibromphenyl]-γ-oxypropen,



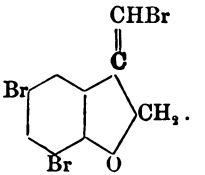
Der Ersatz des reaktionsfähigen Broms im *Tetrabrom-o-isopropenylphenol* geschah wieder mittelbar über das Acetat, das man mittelst Silberacetat nach derselben Vorschrift erhält wie das schon beschriebene Homologe. Zur Verseifung wurde das Rohprodukt benutzt. Aus Benzin krystallisiert der Alkohol in federartig angeordneten Nädelchen. Er schmilzt bei 130°, ist in Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich, schwerer in Benzin. Konz. Schwefelsäure färbt ihn violett.

0,1340 g gaben 0,1374 CO_2 und 0,0231 H_2O.
0,1070 g „ 0,1557 AgBr.

	Ber. für $C_9H_7O_2Br_3$	Gef.
C	27,91	27,97
H	1,82	1,93
Br	62,00	61,93

Mit Bromwasserstoff-Eisessig wird die Tetrabromverbindung zurückgebildet. Bei längerem Kochen mit verdünnter Natronlauge erleidet der Alkohol, ganz so wie die entsprechende Verbindung aus der Thymolreihe, Umwandlung in einen Cumaranalkohol, das später beschriebene *2-Oxy-3-methylen-5,7-dibromcumaran* vom Schmelzp. 130—132°.

5,7-Dibrom-3-brommethylen-cumaran,



Digitized by Google

Eine Lösung des Tetrabromisopropenylphenols in 8 Tln. Alkohol wird mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 0,2 Tln. Kali versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Cumaranderivat aus. Aus Benzin krystallisiert es in feinen, weißen Nadeln, die unscharf bei 140° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Eisessig und in Alkohol, noch weniger in Benzin.

0,1630 g gaben 0,1748 CO_2 und 0,0204 H_2O.
0,1186 g „ 0,1814 AgBr.

	Ber. für $C_9H_5Br_3O$	Gef.
C	29,27	29,25
H	1,37	1,40
Br	65,02	65,09

In kalter konz. Schwefelsäure ist die Verbindung unlöslich und sie bleibt farblos. Wird ihre Eisessiglösung mit Silberacetat gekocht, so tritt keine Abscheidung von Silberbromid ein. Auch Zinkstaub und alkoholische Salzsäure wirken nur sehr langsam ein.

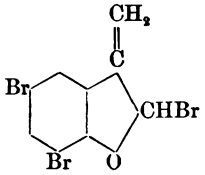
Sowohl beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt als auch bei der Behandlung mit Bromwasserstoff-Eisessig wandelt sich das Tribromcumaranderivat in eine isomere Verbindung um, die ein reaktionsfähiges Bromatom besitzt. In all diesen Reaktionen gleicht die Tribromverbindung völlig der analogen Verbindung aus der Thymolreihe.

Durch Einwirkung von Brom auf die warme Chloroformlösung des Tribromids entsteht eine Tetrabromverbindung $C_9H_4OBr_4$, die aus Benzin in Nadeln krystallisiert, und deren Schmelzpunkt zwischen 130 und 131° liegt. Sie ist identisch mit dem noch zu beschreibenden *2, 2, 5, 7-Tetrabrom-3-methyleneumaran.*

Digitized by Google

II. 2, 5, 7-Tribrom-3-methylencumaran und Umwandlungsprodukte.

2, 5, 7-Tribrom-3-methylen-cumaran,



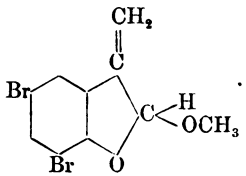
Man erhält diese reaktionsfähige Tribromverbindung aus dem vorher beschriebenen *5,7-Dibrom-3-brommethylencumaran*, wenn man es kurze Zeit auf 140° erhitzt oder einfacher, wenn man seine heiße Eisessiglösung mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure versetzt. Beim Erkalten krystallisiert das Umlagerungsprodukt in feinen, langen Nadeln aus, die bei 124° schmelzen. Benzin und Eisessig eignen sich zum Umkrystallisieren. Benzol löst leicht, Alkohol ziemlich schwer. Verdünnte Alkalien greifen die Verbindung nicht an, ebensowenig kalte konz. Schwefelsäure.

0,1743 g gaben 0,1874 CO_2 und 0,0224 H_2O.
0,1259 g „ 0,1920 AgBr.

	Ber. für $C_9H_5OBr_3$	Gef.
C	29,27	29,32
H	1,37	1,44
N	65,02	64,90

Die Tribromverbindung besitzt ein leicht austauschbares Bromatom. Im folgenden sind einige seiner Umwandlungsprodukte beschrieben.

5,7-Dibrom-2-methoxy-3-methylen-cumaran,



Das reaktionsfähige Tribromcumaranderivat wird mit 40 Teilen Methylalkohol im geschlossenen Gefäß 5 Stun-

Digitized by Google

den auf 100° erhitzt. Destilliert man jetzt den Alkohol zum größten Teil ab, dann krystallisiert die Methoxyverbindung in feinen, seideglänzenden Nädelchen aus. Sie schmilzt bei 72°. In Eisessig und in Benzol löst sie sich leicht, etwas schwerer in Benzin, noch weniger in Methylalkohol. Gegen verdünnte Alkalien ist sie beständig.

0,1324 g gaben 0,1806 CO_2 und 0,0297 H_2O.
0,1075 g „ 0,1256 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_8O_2Br_2$	Gef.
C	37,50	37,20
H	2,52	2,51
Br	49,98	49,72

Konz. Schwefelsäure färbt die einzelnen Krystalle tief blau. Mit Bromwasserstoff-Eisessig erhitzt, bildet sich das Tribromcumaranderivat zurück.

Die Methoxyverbindung entsteht auch beim Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung des *α,γ-Dibrom-β-[2-oxy-3,5-dibromphenyl]-propens.*

5,7-Dibrom-2-anilido-3-methylen-cumaran.

Eine Lösung des Tribromcumaranderivats in möglichst wenig Anilin wird 5 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wird mit Eisessig versetzt und das Anilid durch Zusatz von Wasser abgeschieden. Aus Benzin krystallisiert es in farblosen derben Nadeln. Auch aus Eisessig und aus Alkohol läßt es sich bequem umkrystallisieren, in Benzol ist es leicht löslich. Schmelzpunkt 140—141°.

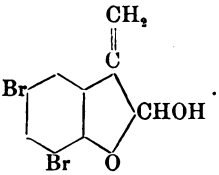
0,1097 g gaben 0,1080 AgBr.

	Ber. für $C_{15}H_{11}ONBr_2$	Gef.
Br	41,98	41,90

In wäßrigen Alkalien ist das Anilid unlöslich. Von konz. Schwefelsäure wird es nicht angegriffen.

Digitized by Google

5,7-Dibrom-2-oxy-3-methylencumaran,



Zur Gewinnung des Alkohols aus dem reaktionsfähigen Tribrommethylencumaran wurde dieses zunächst mit Silberacetat umgesetzt und die so gewonnene Acetylverbindung verseift. Wie bei dem analogen 6-Methylderivat, so entsteht auch hier nebenher ein isomeres Acetat, das aber mit Bromwasserstoff-Eisessig nicht wieder die Tribromverbindung zurückliefert.

Acetylverbindung. Die kochende Lösung von 1,2 g Silberacetat in Eisessig versetzt man mit einer heißen Eisessiglösung von 2 g der Cumaranverbindung. Unter Abscheidung von Silberbromid tritt augenblicklich Umsetzung ein. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gefällt und aus Petroläther umkrystallisiert. Beim Erkalten scheiden sich neben warzenförmigen Krystallen zur Hauptsache feine Nadeln aus. Durch mehrmaliges Ausziehen des Krystallgemisches mit kaltem Benzin bringt man die Nadeln in Lösung. Nach dem Abdunsten des Benzins krystallisiert man den Rückstand nochmals aus Petroläther um und erhält so ein einheitliches Produkt, in dem das oben formulierte Acetat vorliegt. Durch Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig wird es in die Ausgangsverbindung zurückverwandelt. Schmelzp. 95°. Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle tief blauschwarz.

0,1080 g gaben 0,1163 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_8O_3Br_2$	Gef.
Br	45,96	45,83

Die in Benzin schwerer löslichen warzenartigen Krystalle werden durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol rein erhalten, sie schmelzen dann bei 110°. Durch konz. Schwefelsäure werden sie tiefblau gefärbt.

Digitized by Google

0,1264 g gaben 0,1368 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_8O_3Br_2$	Gef.
Br	45,96	46,06

Wird dieses *isomere Acetat* mit alkoholischem Kali kurze Zeit gekocht, dann färbt sich die Lösung gelb und auf Zusatz von Wasser tritt keine Fällung ein. Das durch Salzsäure abscheidbare Reaktionsprodukt ist sodalöslich; es entspricht offenbar der aus dem homologen Acetat gewonnenen Säure, hat sich aber bisher nicht krystallisiert erhalten lassen.

Der oben formulierte *Cumaranalkohol* wird aus der bei 95° schmelzenden Acetylverbindung durch 5 Minuten langes Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit 2 Tln. 33prozentiger Kalilauge gewonnen. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Verseifungsprodukt in dicken Flocken aus. Es wird durch Umkrystallisieren aus Benzin gereinigt, dem man einige Tropfen Benzol zusetzt. Der Alkohol bildet so sternförmig gruppierte feine Nädelchen, die zwischen 130 und 132° schmelzen. Alkohol, Eisessig und Aceton lösen ihn leicht, Benzol etwas schwerer, Benzin nur mäßig. Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle blauschwarz. In Alkalien sind sie unlöslich. Mit Bromwasserstoff-Eisessig entsteht die Tribromverbindung zurück, mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Acetat vom Schmelzp. 95°.

0,1394 g gaben 0,1804 CO_2 und 0,0246 H_2O.
0,1046 g „ 0,1282 AgBr.

	Ber. für $C_9H_6O_2Br_2$	Gef.
C	35,30	35,30
H	1,95	1,97
Br	52,27	52,16

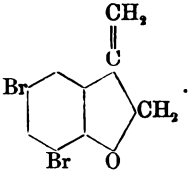
Für die Gewinnung des Cumaranalkohols ist es nicht notwendig, das Gemisch der isomeren Acetate zu trennen, da nach der Verseifung mit alkoholischem Kali das aus dem Acetat vom Schmelzp. 110° entstehende Reaktionsprodukt durch Wasser nicht gefällt wird.

Derselbe Dibrommethylencumaranalkohol entsteht

Digitized by Google

auch beim Erhitzen des *α-Brom-β-[2-oxy-3,5-dibromphenyl]-γ-oxypropens* mit verdünnter Natronlauge.

5,7-Dibrom-3-methylen-cumaran,

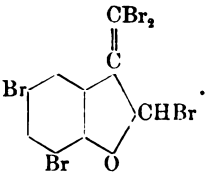


Das reaktionsfähige Tribromcumaranderivat wird in ätherischer Lösung so lange mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure reduziert, bis eine Probe des Reduktionsproduktes aus Methylalkohol in langen Nadeln krystallisiert, die bei 72° schmelzen. Von konz. Schwefelsäure wird die Dibromverbindung in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch, kräftig rotviolett gefärbt. In wäßrigen Alkalien ist sie unlöslich. Eisessig, Benzol und Benzin lösen sie leicht, Methylalkohol schwerer.

0,1309 g gaben 0,1778 CO_2 und 0,0245 H_2O.
0,1216 g „ 0,1582 AgBr.

	Ber. für $C_9H_6OBr_2$	Gef.
C	37,24	37,04
H	2,09	2,09
Br	55,15	55,37

2,5,7-Tribrom-3-dibrommethylen-cumaran,



Bei der Einwirkung von Brom geht das reaktionsfähige Tribrommethylencumaran in eine Pentabromverbindung mit reaktionsfähigem Brom über, genau so wie das entsprechende Tribromderivat in der homologen Reihe. Dort läßt sich aus dem Verhalten der Umwandlungsprodukte der Schluß ziehen, daß die Substitution

Digitized by Google

des Halogens in der Methylengruppe erfolgt. Wir haben das gleiche auch hier angenommen, ohne einen weiteren Beweis dafür zu liefern.

Eine Lösung von 1 Tl. des Tribromids in 5 Vol.-Tln. Chloroform wird nach Zusatz von 2 Vol.-Tln. Brom 20 Stunden lang auf einem schwach siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel und überschüssiges Brom verjagt und der Rückstand aus Benzin umkrystallisiert. Man erhält so die Pentabromverbindung in Form feiner Nadeln, die bei 128° schmelzen. Eisessig löst leicht, Benzin schwerer, noch weniger Alkohol. Verdünnte Alkalien und konz. Schwefelsäure greifen das Bromid nicht an.

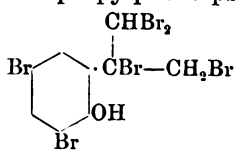
0,1637 g gaben 0,1229 CO_2 und 0,0089 H_2O.
0,1214 g „ 0,2166 AgBr.

	Ber. für $C_9H_5OBr_5$	Gef.
C	20,50	20,48
H	0,57	0,61
Br	75,89	75,93

Mit Silberacetat reagiert das Pentabromid augenblicklich unter Abscheidung von Silberbromid und auch mit Alkohol setzt es sich bei längerem Erhitzen um.

III. $\alpha,\alpha,\beta,\gamma$-Tetrabrom-$\beta$-[2-oxy-3,5-dibromphenyl]-propan und Umwandlungsprodukte.

$\alpha,\alpha,\beta,\gamma$-Tetrabrom-$\beta$-[2-oxy-3,5-dibromphenyl]-propan.
(Hexabrom-o-isopropylphenolpseudobromid.)



5 g des oben beschriebenen Pentabrompseudobromids des o-Isopropylphenols löst man in der eben ausreichenden Menge siedenden Chloroforms, setzt 4 ccm Brom hinzu und erhitzt dann im geschlossenen Rohr 4 Stunden lang auf 100°. Lösungsmittel und überschüssiges Brom werden rasch abgedunstet und der Rückstand mit Benzin

Digitized by Google

verrieben, bis er zu einem Krystallbrei erstarrt, den man auf Ton streicht. Aus Benzin krystallisiert das Pseudobromid in kleinen, farblosen Täfelchen. Es schmilzt zwischen 113 und 114°. Benzol, Äther und Aceton lösen es leicht, Benzin und Eisessig schwerer.

0,2661 g gaben 0,1737 CO_2 und 0,0246 H_2O.
0,1838 g „ 0,3392 AgBr.

	Ber. für $C_9H_6OBr_6$	Gef.
C	17,71	17,80
H	1,02	1,03
Br	78,67	78,54

Versetzt man eine Probe des Hexabrompseudobromids mit verdünnten wäßrigen Alkalien, so färben sich die einzelnen Kryställchen kräftig rot. Die Farbe verschwindet bald wieder und beim Verreiben und Verdünnen mit Wasser tritt einen Augenblick Lösung ein, dann aber scheidet sich das weiter unten beschriebene Tetrabromcumaranderivat vom Schmelzp. 170° in Flocken aus. Auch mit Methyl- und mit Äthylalkohol färbt sich das Pseudobromid rot und auf Zusatz von Wasser zu seiner Acetonlösung nimmt die Flüssigkeit eine tiefrote Farbe an. Doch tritt auch in diesen Fällen bald Entfärbung ein und als Reaktionsprodukt erhält man das nachher beschriebene Pentabromisopropenylphenol.

In all diesen Reaktionen verhält sich das Pseudobromid genau so wie das Hexabrompseudobromid des Thymols. Das bei den Umsetzungen auftretende Zwischenprodukt, ohne Zweifel ein o-Methylenchinon, hat sich auch hier nicht fassen lassen. Es wandelte sich zu rasch in die isomere Isopropenylverbindung um.

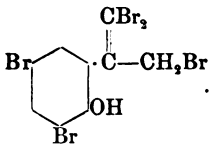
Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt. Aus Benzin krystallisiert sie in geschieferten Täfelchen; sie schmilzt bei 138°. (Ber. Br 73,60, gef. 73,44.)

Einwirkung von Kupferpulver. Wird eine Ätherlösung des Hexabromids mit feinem Kupferpulver (Naturkupfer C) geschüttelt, dann werden dem Pseudobromid zwei Bromatome entzogen und man erhält das oben beschriebene

Digitized by Google

α,γ-Dibrom-β-[2-oxy-3,5-dibromphenyl]-propen. Man behandelt so lange mit dem Kupferpulver, bis eine Probe der Ätherlösung auf Wasserzusatz nicht mehr gerötet wird, dunstet dann den Äther ab und krystallisiert den Rückstand aus Benzin um. Die derben, glänzenden Krystalle, die man erhält, schmelzen bei 111° und stimmen in allen Eigenschaften mit dem eben genannten Propenderivat überein.

α,α,γ-Tribrom-β-[2-oxy-3,5-dibromphenyl]-propen,



Zur Acetonlösung des Hexabromids gibt man unter lebhaftem Schütteln tropfenweise so lange Wasser, bis keine Rotfärbung mehr eintritt. Gießt man nun in Wasser, dann scheidet sich das Reaktionsprodukt zuerst ölig aus, es erstarrt aber bald und wird zur Reinigung aus Benzin umkrystallisiert. Derbe, prismatische Krystalle, die bei 124° schmelzen; in Alkohol, Eisessig und in Benzol leicht löslich, schwerer in Benzin. Verdünnte wäßrige Alkalien lösen die Tetrabromverbindung zunächst unverändert auf, sehr bald erfolgt aber durch Abspaltung von Bromwasserstoff die Umwandlung in das alkaliunlösliche *3,7-Dibrom-3-dibrommethylen-cumaran.* Kalte konz. Schwefelsäure bewirkt keine Veränderung.

0,2207 g gaben 0,1641 CO_2 und 0,0223 H_2O.
0,1258 g „ 0,2232 AgBr.

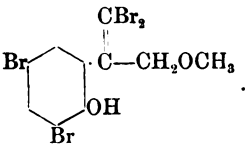
	Ber. für $C_9H_6OBr_6$	Gef.
C	20,42	20,82
H	0,95	1,13
Br	75,60	75,50

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Zu Büscheln angeordnete Nadeln, die bei 104° schmelzen. (Ber. Br 70,03, gef. 70,15.)

Digitized by Google

Das Pentabromisopropenylphenol besitzt wie die homologe Verbindung aus der Thymolreihe ein leicht austauschbares Bromatom. Einige seiner Umwandlungsprodukte sind im folgenden beschrieben.

α,α-Dibrom-β-[2-oxy-3,5-dibromphenyl]-γ-methoxypropen,



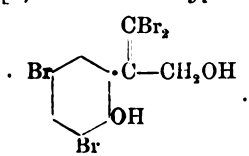
Das *Pentabromisopropenylphenol* wurde mit 30 Tln. Methylalkohol 6 Stunden auf 100° erhitzt. Der beim Abdampfen des Alkohols verbleibende Rückstand wird mit wenig Methylalkohol verrieben und dann mit verdünnter Natronlauge versetzt, wobei fast alles in Lösung geht. Vom Ungelösten wird abfiltriert und das Filtrat angesäuert. Die sich abscheidende Methoxyverbindung kann durch Umkrystallisieren aus Benzin gereinigt werden. Derbe Krystalle, Schmelzp. 145°, in Alkohol und in Benzol leicht löslich, schwerer in Eisessig und in Benzin. Wäßrige Alkalien lösen unverändert. Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle blauviolett. Bromwasserstoff-Eisessig wirkt auf die Methoxyverbindung unter Rückbildung des Pentabromisopropenylphenols.

0,1358 g gaben 0,2117 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_6O_2Br_4$	Gef.
Br	66,64	66,34

Auch unmittelbar vom Hexabrompseudobromid des o-Isopropylphenols ausgehend erhält man, in der gleichen Weise wie aus der Pentabromverbindung, das Methoxyderivat.

α,α-Dibrom-β-[3,5-dibrom-2-oxyphenyl]-γ-oxypropen,



Digitized by Google

Der Alkohol wurde durch Verseifung seines Acetats gewonnen, das sich bei der Umsetzung des Pentabrom-isopropenylphenols mit Silberacetat bildet.

Acetylverbindung. Die Darstellung erfolgte in der gleichen Weise wie bei dem vorher beschriebenen, entsprechenden m-Kresolderivat.

Krystallisiert man das rohe Reaktionsprodukt aus Benzin um, so erhält man große, derbe Krystalle neben feinen Nadeln. In den Nadeln, die bei 170° schmelzen, liegt das *3,7-Dibrom-3-dibrommethylen-cumaran* vor, das durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Pentabromid entstanden ist.

Die derben Krystalle sind das Acetat, das nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Benzin in tafelförmigen Krystallen erhalten wird, die bei 94° schmelzen.

0,1798 g gaben 0,2657 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_8Br_4O_3$	Gef.
Br	62,97	62,88

Zur *Verseifung* des Acetats wurde gerade so verfahren wie in der homologen Reihe. Den Alkohol krystallisiert man zunächst aus Methylalkohol und dann nochmals aus wenig Benzol um. Derbe Krystalle vom Schmelzp. 154°, leicht löslich in Äther und in Aceton, etwas schwerer in Benzol und in Alkohol, noch weniger in Eisessig und in Benzin.

0,2142 g gaben 0,3456 AgBr.

	Ber. für $C_9H_6O_2Br_4$	Gef.
Br	68,65	68,67

Mit konz. Schwefelsäure färbt sich der Alkohol violett. Durch Alkali wird er nicht verändert, auch dann nicht, wenn man ihn längere Zeit damit kocht. Dadurch unterscheidet er sich auffällig von der oben beschriebenen, entsprechenden, um ein Bromatom ärmeren Verbindung.

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid und Schwefelsäure aus dem Alkohol oder der Monoacetylverbindung darstellbar. Krystallisiert aus Benzin in großen Tafeln, die bei 103° schmelzen. (Ber. Br 58,16, gef. 58,04.)

Digitized by Google

IV. 3-Dibrommethylen-5,7-dibromcumaran und Umwandlungsprodukte.

3-Dibrommethylen-5,7-dibromcumaran,

Versetzt man die Lösung von 10 g des Pentabromisopropenylbenzols in 50 Tln. Alkohol mit einer konz. wäßrigen Lösung von 15 g Kali, so färbt sich die Lösung im ersten Augenblick gelb, dann tritt aber sehr rasch Entfärbung ein, und es scheidet sich das oben formulierte Cumaranderivat aus. Woher die zwischendurch auftretende Gelbfärbung rührt, hat sich nicht ergründen lassen; sie tritt übrigens bei der Umwandlung aller bisher beschriebenen Bromderivate des Isopropenylphenols in Cumaranverbindungen auf.

Das Tetrabromcumaranderivat läßt sich aus Eisessig oder besser noch aus Benzin umkrystallisieren. Man erhält es dann in farblosen Nädelchen, die unscharf bei 170° schmelzen. Der wiedererstarrte Schmelzfluß wird bereits bei 130° flüssig, es hat Umwandlung in das nachher beschriebene *2,2-Dibrom-3-methylen-5,7-dibromcumaran* stattgefunden. Die gleiche Umwandlung erfolgt unter dem Einfluß von Eisessig-Bromwasserstoff.

In Aceton, Benzol und in Äther ist die Tetrabromverbindung leicht löslich, schwerer in Alkohol, noch weniger in Eisessig und in Benzin.

0,2163 g gaben 0,1698 CO_2 und 0,0195 H_2O.
0,1500 g „ 0,2514 AgBr.

	Ber. für $C_9H_4OBr_4$	Gef.
C	24,11	23,88
H	0,90	1,01
Br	71,41	71,34

Gegen kalte konz. Schwefelsäure ist die Verbindung beständig, es tritt damit auch keine Färbung ein. Kocht

Digitized by Google

man ihre Eisessiglösung mit Silberacetat, dann erfolgt keine Abscheidung von Silberbromid. In Lösung, namentlich leicht in Benzollösung, unterliegt sie der Autoxydation, wobei das 5,7-Dibrom-3-carbonsäurebromid des Cumarons entsteht.

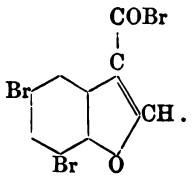
Wird die Tetrabromverbindung mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure reduziert, dann entsteht das früher beschriebene *5,7-Dibrom-3-brommethylen-cumaran:* 2 g des Tetrabromcumarans werden in einem Gemisch von 15 ccm Alkohol und 30 ccm Äther aufgeschlämmt. Dann fügt man Zinkstaub in großem Überschuß hinzu, erwärmt das Ganze auf dem Wasserbad und versetzt dann so lange mit alkoholischer Salzsäure, bis die Substanz in Lösung gegangen ist. Nach dem Abfiltrieren von überschüssigem Zinkstaub, der mehrmals mit Äther nachgewaschen wird, schüttelt man die Flüssigkeit öfters mit Wasser aus und verdunstet dann die ätherische Lösung. Der Rückstand, eine weiße, flockige Masse, wird aus Benzin umkrystallisiert, wobei man das Reduktionsprodukt in Form weicher Nädelchen erhält, die bei 140° unscharf schmelzen.

0,1788 g gaben 0,2736 AgBr.

	Ber. für $C_9H_5OBr_3$	Gef.
Br	65,02	65,12

Ein Vergleich mit dem *5,7-Dibrom-3-brommethylen-cumaran* ergibt völlige Übereinstimmung.

5,7-Dibrom-cumaron-3-carbonsäurebromid,



Eine Lösung von 2 g des vorher beschriebenen, aus Benzin umkrystallisierten Tetrabromcumarans in 100 ccm Benzol wird 10 Minuten lang gekocht, wobei eine deutliche Gelbfärbung eintritt. Läßt man nun das Gefäß,

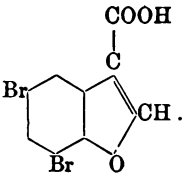
Digitized by Google

in dem sich die Flüssigkeit befindet, offen stehen, dann entweicht Bromwasserstoff. Man beschleunigt die Reaktion, indem man durch die Lösung einen Luftstrom leitet. Hört die Bromwasserstoffentwicklung auf, was nach etwa 2 Stunden der Fall ist, dann verdunstet man das Lösungsmittel, reibt den schmierigen Rückstand mit Benzin und etwas Benzol an, bis er krystallin wird, preßt ihn dann auf Ton ab und krystallisiert ihn aus Benzin um. Lange, farblose Nadeln vom Schmelzp. 144°. Ausbeute 0,4 g reines Bromid. Aceton und Benzol lösen leicht, Eisessig und Benzin etwas schwerer.

0,1550 g gaben 0,2276 AgBr.

	Ber. für $C_9H_8Br_2O_2$	Gef.
Br	62,65	62,49

5,7-Dibrom-cumaron-3-carbonsäure,



Das Säurebromid wird in alkoholischer Lösung mit verdünnter Natronlauge in der Siedehitze verseift. Man verdünnt mit viel Wasser und fällt dann mit Salzsäure. Aus Eisessig krystallisiert die Säure in warzenförmigen Gebilden, die bei 277° schmelzen. Äther und Alkohol lösen leicht, Benzol, Benzin und Eisessig mäßig. Von Sodalösung wird die Verbindung leicht aufgenommen.

0,1152 g gaben 0,1355 AgBr.

	Ber. für $C_9H_4O_3Br_2$	Gef.
Br	49,98	50,05

Methylester. Bildet sich beim Kochen des Säurebromids mit Methylalkohol und scheidet sich aus der Lösung in derben Nadeln ab, die zu Büscheln gruppiert sind. Schmelzp. 155°. Leicht löslich in Alkohol und in Benzol, schwerer in Benzin und in Eisessig, in Alkalien unlöslich.

Digitized by Google

0,1745 g gaben 0,1968 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_6O_2Br_2$	Gef.
Br	47,88	48,00

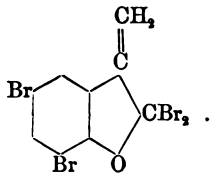
Äthylester. Darstellung und Eigenschaften analog der Methylverbindung. Nadeln vom Schmelzp. 106°.

0,1664 g gaben 0,1799 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_8O_2Br_2$	Gef.
Br	45,96	46,00

V. 2,2,5,7-Tetrabrom-3-methylen-cumaran und Umwandlungsprodukte.

2,2,5,7-Tetrabrom-3-methylen-cumaran,



3-Dibrommethylen-5,7-dibromcumaran (170°) wird zum Schmelzen erhitzt. Den erstarrten Schmelzfluß krystallisiert man aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle um und erhält so das oben formulierte Reaktionsprodukt in Form langer, weicher Nadeln, die bei 130—131° schmelzen.

Die Dibrommethylenverbindung erleidet die gleiche Umwandlung auch beim Erhitzen mit Eisessig-Bromwasserstoff, die Reaktion erfolgt hier aber wesentlich schwieriger als bei der entsprechenden homologen Tetrabromverbindung.

Am bequemsten wird das Tetrabrommethylencumaran aus dem schon beschriebenen, nicht reaktionsfähigen *5,7-Dibrom-3-brommethylen-cumaran* erhalten, indem man dessen siedende Chloroformlösung mit Brom in großem Überschuß (das Dreifache der berechneten Menge) versetzt und dann noch 5 Minuten lang gelinde erwärmt. Der beim Verdunsten des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Benzin umkrystallisiert. Es scheiden sich Nadeln vom Schmelzpunkt 130° ab, die identisch sind mit dem durch Um-

Digitized by Google

lagerung des Dibrommethylen-dibromcumarans gewonnenen Produkt.

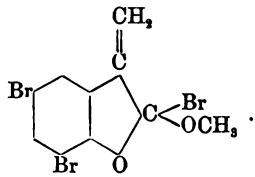
Leicht löslich in Benzol und in Äther, mäßig leicht in Eisessig, weniger in Alkohol und in Benzin.

0,1774 g gaben 0,1578 CO_2 und 0,0149 H_2O.
0,1356 g „ 0,2273 AgBr.

	Ber. für $C_9H_4OBr_4$	Gef.
C	24,11	24,26
H	0,90	0,94
Br	71,41	71,38

In kalter konz. Schwefelsäure ist die Tetrabromverbindung nicht löslich. Im Gegensatz zur isomeren Verbindung (170°), aus der sie beim Schmelzen entsteht, enthält sie ein leicht austauschbares Bromatom. Ihre Umwandlungsprodukte sind im folgenden beschrieben.

2,5,7-Tribrom-2-methoxy-3-methylen-cumaran,



Wie die entsprechenden Verbindungen in den anderen Reihen, wird sie durch mehrstündiges Erhitzen des Tetrabromcumaranderivats (130°) mit der 40fachen Menge Methylalkohol auf 100° gewonnen. Aus Benzin krystallisiert das Reaktionsprodukt in Nädelchen, die bei 115° schmelzen. Benzol und Äther lösen leicht, weniger leicht Alkohol, Eisessig und Benzin. Bromwasserstoff-Eisessig reagiert unter Rückbildung des Ausgangsstoffes.

0,1172 g gaben 0,1657 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_7O_2Br_3$	Gef.
Br	60,13	60,16

2,5,7-Tribrom-2-äthoxy-3-methylen-cumaran.

Wird in ähnlicher Weise gewonnen wie die Methoxyverbindung und verhält sich ganz so wie diese. Aus

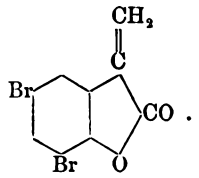
Digitized by Google

Benzin umkrystallisiert, zu Büscheln angeordnete Nadeln, die bei 140° schmelzen.

0,0809 g gaben 0,1101 AgBr.

	Ber. für $C_{11}H_9O_2Br_3$	Gef.
Br	58,09	57,91

5,7-Dibrom-3-methylen-2-ketocumaran,



Zu 4 g des reaktionsfähigen Tetrabromcumarans (130°), die in Eisessig gelöst sind, setzt man eine Lösung von 2 g Silberacetat in Eisessig und erhitzt eben zum Sieden. Von dem ausgeschiedenen Bromsilber filtriert man ab und fällt das Reaktionsprodukt mit Wasser. Nach den eingangs erwähnten Versuchen bei der entspechenden homologen Verbindung hat man anzunehmen, daß das reaktionsfähige Brom gegen die Acetoxygruppe ausgetauscht ist. Die dort genau untersuchte Verbindung wurde hier gleich weiter verseift durch 5 Minuten langes Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit starker Kalilauge.

Auf Zusatz von viel konz. Salzsäure und nach längerem Stehen scheidet sich das Lacton in Form weißer Flocken aus. Zur Reinigung wurde es aus Benzin umkrystallisiert. Kleine, schwach gelb gefärbte, gefiederte Krystalle vom Schmelzp. 146°. Leicht löslich in Benzol, etwas schwerer in Eisessig, noch weniger in Alkohol und in Benzin.

0,1557 g gaben 0,1924 AgBr.

	Ber. für $C_9H_4O_2Br_2$	Gef.
Br	52,61	52,59

Ihren Lactoncharakter verrät die Verbindung durch ihr Verhalten gegen Alkalien. Von verdünnter, kalter Natronlauge wird sie nur langsam angegriffen, beim Er-

Digitized by Google

wärmen mit der Lauge tritt aber rasch Lösung ein. Beim Einleiten von Kohlensäure bleibt die Lösung klar, auf Zusatz starker Salzsäure wird dagegen das Lacton zurückerhalten. Die bei dem homologen Ketocumaranderivat so charakteristische Umwandlung in Orthoester, unter dem Einfluß von Alkoholen und wenig Salzsäure, wollte hier nicht gelingen.

Studien über organische Thiosäuren V.

Über die Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf Brommalonsäuren;

von *Einar Biilmann* und *E. Höst Madsen.*

[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität zu Kopenhagen.]

(Eingelaufen am 20. November 1913.)

In früheren Mitteilungen hat der eine[1]) von uns durch Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf die Alkalisalze halogensubstituierter aliphatischer Säuren eine Reihe „Xanthogenatsäuren" dargestellt, die u. a. deshalb von Interesse sind, weil Thiosäuren wie Thioglykolsäure, Thiomilchsäure usw. daraus leicht erhalten werden.

Während nach Cech und Steiner[2]) chloressigsaures Äthyl analog mit Kaliumxanthogenat reagierte, zeigte sich[3]), daß brommalonsaures Äthyl sich ganz anders verhält. Es findet bei der Einwirkung dieses Esters (rein oder mit Äther verdünnt) eine von einer sehr heftigen

[1]) Biilmannn, diese Annalen **339**, 351 (1905); **348**, 120 (1906).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 902 (1875).

[3]) Biilmann, Studier over organiske Svovlforbindelser, Kjöbenhavn 1904, S. 98.

Digitized by Google

Wärmeentwicklung begleitete Reaktion statt. Dabei wird freier Schwefel gebildet, und als einziges daneben faßbares Produkt entstand der von Berggreen[1]) dargestellte sogenannte Thiocarbonylmalonester:

$$(C_2H_5O_2C)_2:C—C:(CO_2C_2H_5)_2$$
$$\quad\quad\quad

brommalonsäure, Äthylbrommalonsäure, Benzylbrommalonsäure.

Diese Reihe zeigt keine Regelmäßigkeit; bemerkt sei, daß die Geschwindigkeit der Umsetzungen derselben Säuren mit Alkalien von Höst Madsen gemessen wurde.[1]) Sie nehmen ab nach der Reihe: Isopropylbrommalonsäure, Äthylbrommalonsäure, Benzylbrommalonsäure, Monobrommalonsäure.

Während die Reaktion zwischen Kaliumxanthogenat und den Alkalisalzen der Brommalonsäure bzw. Alkylbrommalonsäuren normal verläuft und zwar so, daß in 24 Stunden 78—99 Proz. der berechneten Mengen Xanthogenatmalonsäuren gebildet werden, findet bei saurer Reaktion eine Reduktion der Halogenverbindung statt. Das Halogenatom wird dabei durch Wasserstoff ersetzt, und es entstehen somit Malonsäure bzw. Alkylmalonsäuren. Gleichzeitig wird dann das Kaliumxanthogenat zu *Dixanthogen* oxydiert:

$$2\,C_2H_5OCS.SK + \begin{matrix} R \\ Br \end{matrix}\!\!>\!C(COOH)_2 + HCl =$$

$$\begin{matrix} C_2H_5OCS.S \\ | \\ C_2H_5OCS.S \end{matrix} + \begin{matrix} R \\ H \end{matrix}\!\!>\!C(COOH)_2 + KCl + KBr \quad (II).$$

Diese Reaktion zwischen 2 Mol. Kaliumxanthogenat und 1 Mol. der Halogenverbindung verläuft quantitativ und momentan, wenn Lösungen von Kaliumxanthogenat und Alkalisalzen der Halogenmalonsäuren gemischt und dann sofort mit Säure versetzt werden. Aber auch wenn die gemischten Lösungen ohne Säurezusatz stehen gelassen werden, wird Dixanthogen gebildet, wenn auch nur in winziger Menge. Dieses rührt jedoch davon her, daß die Halogenmalonsäuren langsam von Wasser zersetzt werden, wobei erst Halogenwasserstoff und dann eine entsprechende Menge Dixanthogen entsteht.

---

[1]) Kritiske Studier over Alkoholaters og Basers Indvirkning pau organiske Halogenforbindelser. Kjöbenhavn 1912, S. 158.

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

1. *Einwirkung von Kaliumxanthogenat auf Monobrommalonsäure und Alkylbrommalonsäuren.*

Zur Ermittlung der Geschwindigkeit, womit die Xanthogenatmalonsäuren gebildet werden, wurden Versuche mit neutralen oder schwach alkalischen Lösungen angestellt. Wegen der Zersetzlichkeit der Xanthogenatmalonsäuren sind diese zur quantitativen Isolierung ungeeignet. Die gebildeten Mengen derselben wurden dann indirekt auf folgende Weise bestimmt. Eine abgewogene Menge der Halogenverbindung wurde mit 0,1 normaler, kohlensäurefreier Natronlauge neutralisiert, die Lösung zur Temperatur des Thermostaten erhitzt und mit 2 Mol. frisch umkrystallisiertem Kaliumxanthogenat versetzt; dieses löst sich rasch auf. Die Lösung wurde die in Tabelle I angegebene Zeit stehen gelassen und dann angesäuert. Der Teil der Halogenmalonsäure, welcher nicht nach Reaktion I in Xanthogenatmalonsäure verwandelt war, wurde natürlich beim Ansäuern gemäß Reaktion II zu Malonsäure (bzw. Alkylmalonsäure) reduziert unter gleichzeitiger Bildung einer entsprechenden Menge *Dixanthogen*. Zusammen mit dem Dixanthogen werden aber

Tabelle I.

$^1/_{200}$ Grammol. Halogenmalonsäure mit $^n/_{10}$-Natronlauge neutralisiert und mit $^1/_{100}$ Grammol. Kaliumxanthogenat versetzt. Temperatur 24,8—25°.

Säure	Zeit	Dixanthogen g	Dixanthogen Schmelzpunkt korr.	Xanthogenatsäurebildung
Monobrom- malonsäure	2 Min.	0,527	29,0°	56,5 Proz.
	24 Stdn.	0,003	nicht bestimmt	99,8 „
Äthylbrom- malonsäure	2 Min.	0,693	28,9°	42,7 „
	24 Stdn.	0,059	28,8°	95,1 „
Isopropylbrom- malonsäure	2 Min.	0,643	29,2°	46,9 „
	24 Stdn.	0,004	nicht bestimmt	99,7 „
Benzylbrom- malonsäure	2 Min.	0,924	28,9°	23,8 „
	24 Stdn.	0,264	28,5°	78,2 „

Digitized by Google

auch die schwerlöslichen Xanthogenatsäuren und etwas Schwefelkohlenstoff gefällt. Das Gemisch wurde deshalb nach dem Ansäuern wiederum alkalisch gemacht und bei alkalischer Reaktion ausgeäthert. Die ätherische Lösung enthält dann nur Dixanthogen und Schwefelkohlenstoff, und beim Eindampfen bleibt das Dixanthogen zurück und ist, wie Schmelzpunktsbestimmungen zeigten, direkt wägbar.

Zum Nachweis der bei diesen Versuchen gebildeten Xanthogenatmalonsäure bzw. der Xanthogenatalkylmalonsäuren wurden die nach dem Ausäthern abgetrennten alkalischen Lösungen wiederum angesäuert, und die dabei gefällten Xanthogenatsäuren, welche nun weder Dixanthogen noch Schwefelkohlenstoff enthalten, wurden in Äther aufgenommen. Die ätherischen Lösungen hinterlassen beim Verdampfen die unreinen, sehr unbeständigen Xanthogenatmalonsäuren als weiche, halbkrystallisierte Massen, welche beim Erhitzen mit Wasser leicht Kohlendioxyd abspalten und dadurch in die entsprechenden, leicht isolierbaren und leicht identifizierbaren Xanthogenatfettsäuren sich verwandeln.

Die nach Reaktion II entstehenden Alkylmalonsäuren wurden nachgewiesen, indem bei gewöhnlicher Temperatur das Gemisch der Lösungen von alkylbrommalonsaurem Alkali und Kaliumxanthogenat kurze Zeit (2 Min.) nach dem Vermischen angesäuert wurde. Nach Beseitigung des Dixanthogens wurden die Alkylmalonsäuren in Äther aufgenommen und, nach Verdampfen des Äthers, in die entsprechende einbasische Säure verwandelt.

Monobrommalonsäure: $^1/_{100}$ Grammol. in 20 ccm n-Natronlauge und gut $^1/_{100}$ Grammol. Kaliumxanthogenat; nach 24 Stunden angesäuert. Ausbeute 0,02 g Dixanthogen und und 2,04 g halbkrystallisierte Xanthogenatmalonsäure (ber. 2,24 g), welche 1,39 g Xanthogenatessigsäure (ber. 1,80 g) vom Schmelzp. 53,5° (soll 53—54° sein) gaben.

Äthylbrommalonsäure: $^1/_{100}$ Grammol. in 20 ccm n-Natronlauge und $^2/_{100}$ Grammol. Kaliumxanthogenat gaben

Digitized by Google

nach 24 Stunden 0,108 g Dixanthogen und 2,08 g unreine Xanthogenatmalonsäure (ber. 2,52 g). Hieraus entstand durch Erhitzen mit Wasser unter Kohlensäureentbindung ein Öl, welches beim Impfen mit α-Xanthogenatbuttersäure krystallisierte. Ausbeute 1,48 g, ber. 2,08 g. Für die α-Xanthogenatbuttersäure hat der eine von uns früher[1]) den Schmelzp. 55° gefunden. Eine Schmelzpunktsbestimmung mit einem besonders reinen Präparate gab nun 56—57°, und bei dieser Temperatur schmolz auch das hier erhaltene Präparat sowohl für sich als bei der Mischprobe.

Mit $^1/_{200}$ Grammol. der Säure und im übrigen mit denselben Mengenverhältnissen wie oben, Ansäuern aber nach 2 Min. Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, wurden 1,07 g Dixanthogen (ber. 1,21 g) und 0,62 g krystallisierte Äthylmalonsäure erhalten (ber. 0,66 g), welche beim Erhitzen Kohlendioxyd abspaltete und Buttersäure gab.

Benzylbrommalonsäure: $^1/_{100}$ Grammol. in 20 ccm n-Natronlauge gelöst, mit $^1/_{100}$ Grammol. Kaliumxanthogenat versetzt, nach 49 Stunden weiter $^1/_{100}$ Grammol. Kaliumxanthogenat zugegeben, dann angesäuert usw. Dabei werden 0,28 g Dixanthogen und 2,52 g eines Gemisches von Benzylmalonsäure, Benzylxanthogenatmalonsäure und ohne Zweifel Benzylxanthogenatessigsäure gefällt. Das Säuregemisch wurde in ein wenig Natronlauge gelöst und mit Schwefelsäure wiederum gefällt. Die dabei eingetretene Temperaturerhöhung genügte, um Kohlensäure aus der Benzylxanthogenatmalonsäure abzuspalten. Der Niederschlag erwies sich als Benzylxanthogenatessigsäure (β-Phenyl-α-xanthogenatpropionsäure). Ausbeute 1,91 g, ber. 2,26 g. Die Säure war nicht ganz rein und schmolz etwas zu niedrig, bei 83—84° statt 89—90° (s. unten). Aus dem sauren Filtrate von der Xanthogenatsäure wurden durch Ausäthern 0,41 g eines Säuregemisches gewonnen, worin Benzylmalonsäure durch Umwandlung in Hydrozimtsäure nachgewiesen wurde.

[1]) Biilmann, diese Annalen **339**, 367 (1905).

Digitized by Google

$^1/_{100}$ Grammol. Benzylbrommalonsäure mit etwa 20 ccm n-Natronlauge neutralisiert, mit $^2/_{100}$ Grammol. Kaliumxanthogenat und sofort nach der Auflösung desselben mit 25 ccm n-Salzsäure versetzt. Dann mit n-Natron zurücktitriert, wozu 15 ccm genügten. Die Reaktion hat somit die Bildung von $^1/_{100}$ Äquivalent Alkali zufolge gehabt. Dieses stimmt mit Reaktion II überein, schließt jedoch nicht Reaktion I aus, weil $^2/_{100}$ Grammol. Kaliumxanthogenat zugesetzt wurden, wovon das für Reaktion I überschüssige $^1/_{100}$ Grammol. bei dem benutzten Verfahren als $^1/_{100}$ Äquivalent wirken muß. Der Reaktionsverlauf wurde aber durch Isolierung der gebildeten Körper festgestellt, indem das Gemisch wie oben behandelt wurde. Dabei wurden erhalten 2,27 g Dixanthogen (ber. 2,42 g) mit Schmelzp. 29° und 1,76 g Benzylmalonsäure (ber. 1,94 g). Die Säure hatte nach Umkrystallisation aus Toluol den Schmelzp. 120,6°, bei der Mischprobe 119,5—120,6°.

Bei der Säureäquivalentbestimmung verlangten 0,0994 g zur Neutralisation 10,15 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$	Gef.
Säureäqu. $= \frac{M}{2}$	97,0	97,9

Beim Erhitzen der Säure wurde Hydrozimtsäure erhalten, welche nach Umkrystallisation aus Wasser bei 46,5° schmolz. Conrad und Hodgkinson[1]) geben an, daß aus Wasser krystallisierte Hydrozimtsäure bei 46 bis 47° schmilzt.

2. *Reduktion der Benzylbrommalonsäure mit Natriumsulfhydrat.*

$^1/_{100}$ Grammol. Benzylbrommalonsäure wird in 10 ccm 2n-Natronlauge gelöst und mit einem kleinen Überschuß von Natriumsulfhydratlösung versetzt, welche durch Sättigung von 5,3 ccm 2n-Natronlösung mit Schwefelwasserstoffgas gebildet war. Das Gemisch war

[1]) Diese Annalen **193**, 301 (1878).

Digitized by Google

anfangs gelb und klar, dann fiel ein Niederschlag aus und gleichzeitig erwärmte sich die Flüssigkeit. Sie wurde nach kurzem Stehenlassen angesäuert, filtriert und ausgeäthert. Gewonnen wurden auf diese Weise 1,63 g Benzylmalonsäure (ber. 1,94), die durch Umwandlung in Hydrozimtsäure (Schmelzp. 46,5°) identifiziert wurde.

3. *Darstellung der β-Phenyl-α-xanthogenatpropionsäure und der β-Phenyl-α-mercaptopropionsäure.*

a) *β-Phenyl-α-xanthogenatpropionsäure.* 21,7 g Phenylbrompropionsäure, welche nach den Angaben von E. Fischer[1]) dargestellt war, wurden in schwach alkalischer Lösung mit 15,3 g Kaliumxanthogenat versetzt. Nach ein paar Stunden wurde die Lösung mit Salzsäure übersättigt und die ausgefällte Säure in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und mit 8 g Eisessig versetzt. Beim Verdunsten des Äthers schied sich die Xanthogenatsäure in farblosen Krystallen aus. Die so gewonnene Säure wurde abfiltriert und getrocknet. Sie war rein und wog 12,3 g. Aus der Mutterlauge wurden noch 6,7 g eines schwach gelblichen Produktes erhalten. Gesamtausbeute somit 19 g, ber. 25,6 g.

Die zuerst ausgefällte Säure wurde nach Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure und Natronkalk analysiert.

0,2146 g gaben 0,4203 CO_2 und 0,0983 H_2O.
0,1118 g „ 0,1927 $BaSO_4$.
0,2191 g neutralisierten 8,15 ccm $^n/_{10}$-Natron.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_3S_2$	Gef.
C	53,28	53,41
H	5,23	5,13
S	23,73	23,67
Äquiv.	270,26	268,8

Die reine Säure schmilzt bei 89—90°. Sie bildet farb- und geruchlose Krystalle, die in Alkohol, Äther und heißem Eisessig leicht löslich, in kaltem Eisessig und in Wasser schwer löslich sind.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3064 (1904).

Digitized by Google

b) *β-Phenyl-α-mercaptopropionsäure.* 17 g β-Phenyl-α-xanthogenatpropionsäure wurden in 37 ccm starkem Ammoniakwasser und 90 ccm absolutem Alkohol gelöst, und die Lösung 2 Tage bei Zimmertemperatur hingestellt. Der Alkohol und der Überschuß von Ammoniak wurden auf dem Wasserbade im Vakuum abdestilliert. Die jetzt saure Flüssigkeit wurde mit etwas Ammoniakwasser in einen Scheidetrichter gebracht und das gebildete Xanthogenamid mit Äther extrahiert. Die wäßrige, alkalische Flüssigkeit wurde wiederum auf dem Wasserbade im Vakuum konzentriert, mit 22 ccm konz. Salzsäure versetzt, und die ölförmig ausgeschiedene Phenylmercaptopropionsäure wurde in Äther aufgenommen. Nach Abdampfen des Äthers im Vakuum wurde die Säure destilliert und bei 11—12 mm und 184—187° wurden 7 g der Säure erhalten, ber. 11,5 g. Das Destillat erstarrte bald zu farblosen Krystallen.

0,2677 g gaben 0,5854 CO_2 und 0,1346 H_2O.

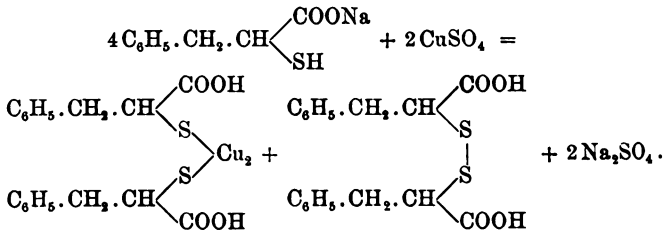
Die Sulfhydrylgruppe wurde durch Titration mit Jodlösung bestimmt: 0,1944 g reduzierten 10,43 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung, entsprechend 17,20 Proz. S.

	Ber. für $C_9H_{10}O_2S$	Gef.
C	59,29	59,64
H	5,54	5,62
S	17,60	17,20

Die neue Säure schmilzt bei 46°. In reinem Zustande bildet sie farblose Krystalle, die den für Mercaptosäuren eigentümlichen Geruch besitzen. Sie ist leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser.

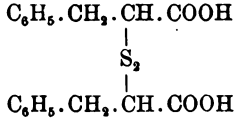
Wird die neutrale Lösung des Natriumsalzes mit einer Cuprisalzlösung versetzt, dann entsteht nicht das Cuprisalz der Mercaptosäure, sondern diese wird zur Hälfte als *Cupro*phenylmercaptopropionsäure gefällt, während die andere Hälfte zu Disulfidsäure oxydiert wird, gemäß dem folgenden Schema:

Digitized by Google



Es entsteht dabei ein blaßgrüner Niederschlag, welcher schon beim Behandeln mit Alkohol oder Äther leicht zersetzt wird. Eine vollständige Beseitigung der Disulfidsäure wurde deshalb nicht erreicht. Durch schnelles Auswaschen des nassen Niederschlages mit Äther wurde ein Cuprosalz mit 24,39 Proz. Kupfer erhalten, während dem reinen Cuprosalz 25,98 Proz. entspricht.

c) *α-Disulfid-β-phenylpropionsäure*,



Zur Darstellung dieser Säure wurden 6,7 g β-Phenyl-α-xanthogenatpropionsäure auf die oben angegebene Weise mit Ammoniak zersetzt, das dabei gebildete Xanthogenamid mit Äther beseitigt und die rohe, angesäuerte Lösung der Phenylmercaptopropionsäure mit gepulvertem Jod oxydiert. Ein kleiner Jodüberschuß wurde mit schwefliger Säure reduziert und die Disulfidsäure wurde dann in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten ein dickes Öl, das erst nach mehrmonatigem Stehen krystallinisch erstarrte. Die Säure wurde gereinigt durch Auflösung in Äther, Versetzen dieser Lösung mit etwas Eisessig und Verdunsten des Äthers. Infolge von Verlusten bei der Reinigung wurde keine gute Ausbeute erreicht. Die Säure schmilzt bei 105—107°.

0,0941 g gaben 0,1186 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{18}H_{18}O_4S_2$	Gef.
S	17,70	17,31

Digitized by Google

4. *Darstellung der Brommalonsäure.*

Die Bromalkylmalonsäuren ließen sich nach bewährten Verfahren leicht darstellen, indem die Alkylmalonsäuren nur ein leicht ersetzbares Wasserstoffatom enthalten. Bei der Bromierung der Malonsäure selbst kann aber neben Brommalonsäure auch Dibrommalonsäure gebildet werden. Verfahren zur Darstellung der Monobrommalonsäure sind von Conrad und Rimbach[1]) und von Lutz[2]) angegeben worden; bei diesen werden die freie Malonsäure oder das saure Kaliummalonat bromiert.

Nachdem wir gefunden hatten, daß die Brommalonsäure bei gewöhnlicher Temperatur nur äußerst langsam von Alkali angegriffen wird, versuchten wir sie durch Verseifen des Brommalonsäureäthylesters zu gewinnen, indem dieser Ester nach Knoevenagels Methode[3]) leicht rein erhalten werden kann. Das Prinzip dieser Darstellungsweise erwies sich jedoch als nicht neu, indem Conrad und Guthzeit[4]) die Chlormalonsäure durch Verseifen des Chlormalonsäureesters gebildet haben. Über die Ausbeute wird nichts angegeben.

48 g Brommalonsäureäthylester und 5 g Wasser werden in ein niedriges, breites Zylinderglas gegeben und in einem Kältegemisch gekühlt. Mittelst eines schnell rotierenden Rührers wird eine Emulsion gebildet, der im Laufe von $1^1/_2$ Stunden genau die zur Verseifung berechnete Menge etwa 5n-Natronlauge tropfenweise zugefügt wird, indem man dafür sorgt, daß die Temperatur sich bei 5—10° hält. Die Verseifung findet unter bedeutender Wärmeentwicklung statt. Bei einer niedrigeren Temperatur als der hier angegebenen verläuft sie jedoch sehr langsam. Wenn alles zugesetzt ist, sinkt die Temperatur schnell unter 0°. Das Zylinderglas wird dann aus dem Kältegemisch herausgenommen und etwa 1 Stunde

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1816 (1902).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2552 (1902).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 1355 (1888).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 605 (1882).

Digitized by Google

lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Es sammelt sich dann ein ganz kleiner krystallinischer Niederschlag; dem Schmelzpunkte nach scheint derselbe aus Äthantetracarbonsäureester zu bestehen. Die Krystalle wurden abfiltriert und das Filtrat dann mit genau der der verwendeten Natronlauge entsprechenden Menge fünffach-normaler Schwefelsäure versetzt. Beim Umrühren wird ein Teil des gebildeten Natriumsulfats ausgefällt. Aus dem Filtrat hiervon wird Brommalonsäure mit Äther ausgeschüttelt, die wäßrige Lösung alsdann mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, und der Äther im Vakuum abgedampft, indem man zum Schluß eine zu starke Erhitzung sorgfältig vermeidet. Der Rest ist ein farbloses Öl, in dem binnen 1—2 Stunden eine Krystallausscheidung beginnt. Das Gemisch von Krystallen und Öl wird bis zum nächsten Tage über Schwefelsäure stehen gelassen. Die Krystallmasse wird dann auf ein Filter gebracht, die sirupdicke Mutterlauge durch Zentrifugieren abgetrennt und die Krystalle mit ganz wenig Benzol gewaschen und nochmals geschleudert. Die Ausbeute beträgt 19,2 g Monobrommalonsäure vom Schmelzp. 108° (berechnet 36,8 g).

0,4406 g wurden mit überschüssiger, halogenfreier Natronlauge gekocht und dann nach Volhard titriert; dabei wurden 23,88 ccm 0,1 normal $AgNO_3$ verbraucht. — 0,4561 g der Säure entsprachen 25,09 ccm 0,1 normaler $AgNO_3$-Lösung.

	Ber. für $C_3H_3O_4Br$	Gef.	
Br	43,72	43,34	43,98

Digitized by Google

Über Nitrocamphen II. Neue Übergänge zwischen Camphen- und Camphanreihe;

von *P. Lipp.*

[Aus dem organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.]

(Eingelaufen am 23. Dezember 1913.)

Nachdem das Nitrocamphen als wahrer Nitrokörper charakterisiert war[1]), lag es nahe, für die Einwirkung starker Mineralsäuren auf dasselbe einen analogen Reaktionsverlauf anzunehmen, wie ihn Bamberger und Rüst beim p-Nitrophenylnitromethan in seinen Einzelphasen zuerst experimentell nachgewiesen haben.[2])

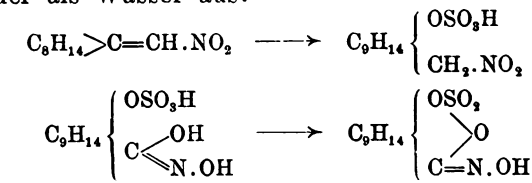
Von einschlägigen Umwandlungen des Nitrocamphens waren bereits zwei bekannt. Die eine führte zur Tricyclensäure und konnte durch Lösen des Nitrokörpers in konz. Schwefelsäure und Kochen der entsprechend verdünnten schwefelsauren Lösung bewirkt werden.[3]) Die andere trat bei der Behandlung mit rauchender wäßriger Bromwasserstoffsäure ein. Dabei entstand ein Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}N\,OBr_2$, der sich leicht zu $C_{10}H_{15}N$ reduzieren ließ.[4]) Über die Natur dieser Produkte war noch nichts Näheres bekannt.

Was die erste der beiden Umwandlungen anlangt, so wies die Entdeckung, daß der Stickstoff des Ausgangsmaterials während der Reaktion als Hydroxylamin austritt, das neben Tricyclensäure das Endprodukt bildet, den richtigen Weg zu ihrer Erklärung. Es mußte intermediär eine Hydroxamsäure auftreten. Das erste faßbare Zwischenprodukt war aber nicht diese selbst, sondern der neutrale Schwefelsäureester einer Oxyhydr-

[1]) Diese Annalen **399**, 241 (1913).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 48 (1902).
[3]) Bredt und May, Chem.-Zeitung **1909**, 1265.
[4]) May, Dissertation Aachen 1910, S. 65.

Digitized by Google

oxamsäure von der Zusammensetzung $C_{10}H_{15}O_5NS$. Er stellt einen der wenigen Vertreter cyclischer, neutraler Schwefelsäureester dar. Seine Bildung aus Nitrocamphen dürfte wohl so erfolgen, daß sich zunächst Schwefelsäure an die Doppelbindung addiert; dadurch wird die Nitrogruppe zu einer primären und unterliegt der Hydroxamsäureumlagerung. Das neu entstandene Hydroxyl aber tritt mit dem Wasserstoff der $O.SO_3H$-Gruppe sofort wieder als Wasser aus:

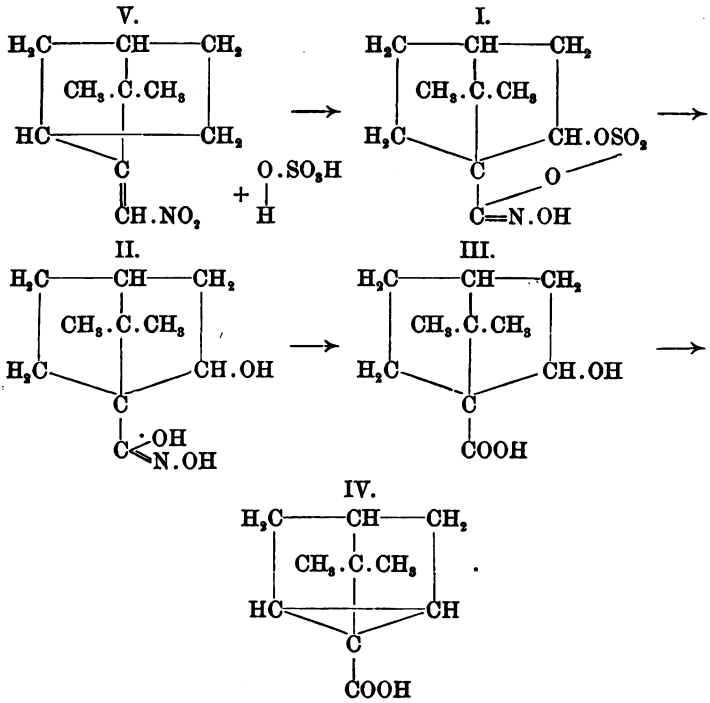


Der Schwefelsäureester (I) läßt sich leicht hydrolysieren unter Bildung eines Sirups, aus dem ich die zugrundeliegende Oxyhydroxamsäure (II) isolieren konnte. Durch Erwärmen in schwefelsaurer Lösung wird sie glatt in Tricyclensäure (IV) und Hydroxylamin gespalten. Meine ursprüngliche Vermutung, daß sie der Camphenylsäure entspreche, also noch der Camphenreihe angehöre, hat sich jedoch nicht bestätigt. Ein Versuch, die Oximidogruppe nach Biddle gegen Sauerstoff auszutauschen[1]), führte zwar nicht zum Ziel, sondern nur zu einem Kondensationsprodukt mit Aceton. Dagegen ließ sich mittels salpetriger Säure der Stickstoff als Stickoxydul abspalten[2]) und die Oxysäure (III) in glatter Reaktion gewinnen. Diese erwies sich nun überraschenderweise als vollkommen identisch mit der von Bredt und May dargestellten Oxyapocamphancarbonsäure[3]), deren Zugehörigkeit zur Camphanreihe keinem Zweifel unterliegt. Da bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Oxyhydroxamsäure ein Systemwechsel recht unwahrscheinlich ist, muß man einen solchen schon bei der Addition

[1]) Diese Annalen **310**, 14 (1899).
[2]) Vgl. dazu Hantzsch u. Sauer, diese Annalen **299**, 83 (1898).
[3]) Chem.-Zeitung **1910**, 65.

Digitized by Google

von Schwefelsäure an die Doppelbindung des Nitrocamphens (V) annehmen. Für die Oxyapocamphancarbonsäure war übrigens schon von R. May nachgewiesen worden[1]), daß sie beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren leicht in Tricyclensäure übergeht. Der ganze Vorgang läßt sich also ungezwungen durch die Formelreihe wiedergeben:



Der Name „Camphenylhydroxamsäure", den ich in meiner vorläufigen Mitteilung für die Oxyhydroxamsäure $C_{10}H_{15}O_3N$ gebrauchte[2]), ist demgemäß zu ersetzen durch *2-Oxyapocamphanhydroxamsäure.*

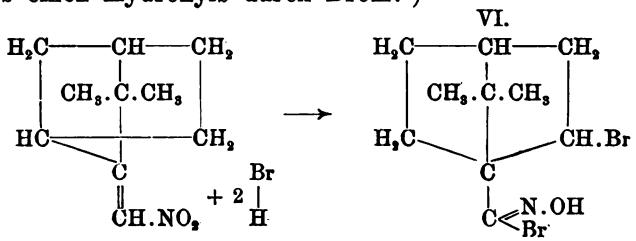
Nachdem sich also gezeigt hatte, daß die Nitrogruppe im Nitrocamphen in dem Momente, wo sie durch Addition von Wasserstoff an das ω-Kohlenstoffatom primär wird, leicht zur Umlagerung neigt, war es von vorn-

[1]) Dissertation S. 45.

[2]) Diese Annalen **399**, 245 (1913).

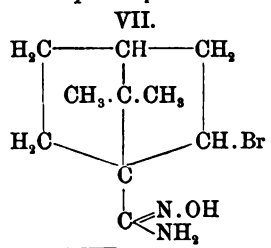
Digitized by Google

herein wahrscheinlich, daß die Einwirkung von Bromwasserstoff einen ganz analogen Verlauf nimmt, wie die der Schwefelsäure.[1]) Tatsächlich tritt auch hierbei zunächst eine Addition von Bromwasserstoff ein, die mit einem Übergang von der Camphen- zur Camphanreihe verknüpft ist. Dann erfolgt die Umlagerung der Nitrogruppe in die Hydroxamsäureform und zugleich Ersatz des einen Hydroxyls durch Brom:[2])

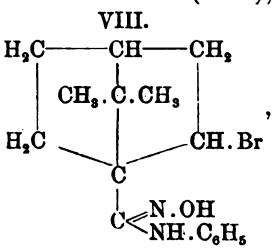


VI.

Dieses, dem oben erwähnten Schwefelsäureester vollkommen entsprechende *2-Bromapocamphanhydroximsäurebromid* (VI) ist aber viel beständiger als jener und kann deshalb bedeutend leichter isoliert werden. Beweisend für die hier gegebene Formulierung sind folgende Tatsachen. Die beiden Bromatome im Molekül $C_{10}H_{15}ONBr_2$ besitzen ganz verschiedene Funktionen. Das eine läßt sich durch Einwirkung von Ammoniak oder Anilin in ätherischer Lösung glatt ersetzen unter Bildung von *2-Bromapocamphanamidoxim* (VII) und *-anilidoxim* (VIII),



VII.



VIII.

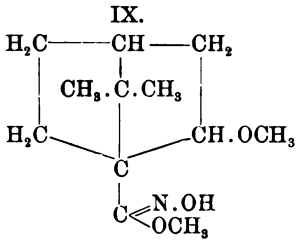
[1]) Vgl. auch Steinkopf und Jürgens, Journ. prakt. Chem. [2] 83, 453 (1911), (Chloroximidoessigester aus Nitroessigester).

[2]) Ganz ähnlich scheint rauchende Salzsäure auf Phenylnitroäthylen zu wirken; denn Priebs konnte als Endprodukte dieser Reaktion Phenylchloressigsäure und Hydroxylamin nachweisen [diese Annalen 225, 338 (1884)].

Digitized by Google

ganz so, wie es Werner und Buss[1]) und später Wieland[2]) für Hydroximsäurehalogenide beschrieben haben. Das zweite Bromatom aber ist weit fester gebunden. Es läßt sich jedoch leicht entfernen, wenn man Bromapocamphanamidoxim mit Wasser kocht, tritt aber dabei nicht, wie eigentlich zu erwarten, als Bromwasserstoff intramolekular aus unter Bildung einer Tricyclenverbindung, sondern wird durch Hydroxyl ersetzt. Durch Behandeln des Bromapocamphanhydroximsäurebromids mit methylalkoholischem Kali aber werden beide Bromatome gegen Methoxyl ausgetauscht; es entsteht ein *2-Methoxyapocamphanhydroxamsäuremethylester* (IX), wie aus seinen

IX.



Eigenschaften, besonders aber aus der Tatsache hervorgeht, daß er durch kurzes Aufkochen mit Schwefelsäure in Tricyclensäure und Hydroxylamin gespalten wird — auch Bromapocamphanhydroximsäurebromid selbst spaltet seinen Stickstoff beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff als Hydroxylamin ab —. Daß sich das Halogen der Hydroximsäurehalogenide gegen Äthoxyl austauschen läßt, ist schon von Werner und Buss am Benzhydroximsäurechlorid beobachtet, aber nicht näher verfolgt worden.[3]) Weitere Versuche sollen zeigen, ob sich diese Reaktion zu einer brauchbaren Darstellungsmethode für wahre Hydroximsäureester ausarbeiten läßt.[4])

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2197 (1894).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1678 (1907).

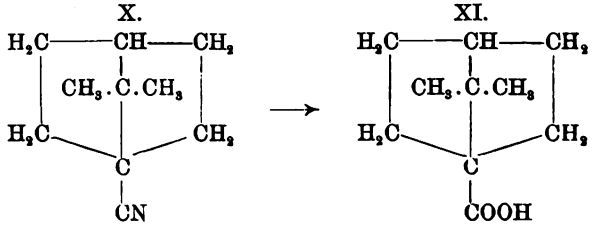
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **27**, 2199 (1894).

[4]) Vgl. Houben und Schmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2451 (1913).

Digitized by Google

War schon damit die Zugehörigkeit des Bromapocamphanhydroximsäurebromids zur Camphanreihe, sowie die Stellung des zweiten Bromatoms am Kohlenstoffatom 2 des Camphanringes recht wahrscheinlich geworden, so brachte doch erst die Erkenntnis, daß das schon von May durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig daraus gewonnene Produkt $C_{10}H_{15}N$[1]) das Nitril der Apocamphancarbonsäure (X) darstellt, den endgültigen Beweis. Es läßt sich nämlich leicht und glatt zu jener von Bredt und May beschriebenen[2]) Carbonsäure (XI) verseifen, für die damit eine neue Darstellungsmethode aus dem bequem zugänglichen Nitrocamphen gegeben ist.

X. XI.



Was die Reduktion eines Hydroximsäurehalogenids zum Nitril der entsprechenden Carbonsäure anlangt, so ist diese Beobachtung meines Wissens neu, aber durchaus nicht befremdend. Ist es doch Wieland gelungen[3]), Benzonitriloxyd nach einem ähnlichen Verfahren zu Benzonitril zu reduzieren. Weitere Versuche werden lehren, ob dieser Reaktionsverlauf für Hydroximsäurehalogenide typisch ist oder nicht.

Schließlich möge noch eine Umwandlung des bereits angeführten Oxyapocamphanamidoxims (XII) Erwähnung finden, da sie einiges theoretische Interesse besitzt. Das salzsaure Salz dieses Amidoxims spaltet, mit Natriumnitrit behandelt, die Oximidogruppe als Stickoxydul ab, liefert aber nicht das Amid der entsprechenden Oxysäure, sondern ein *Oxynitril*, $C_{10}H_{15}ON$ (XIII). Dieses

[1]) Dissertation S. 66.

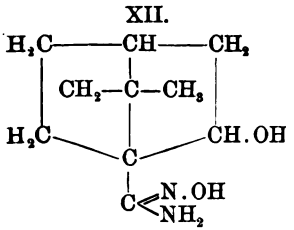
[2]) Chem.-Zeitung **1910**, 65.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1672 (1907).

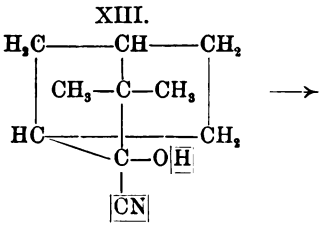
Digitized by Google

spaltet schon beim Schmelzen seinen Stickstoff quantitativ als Blausäure ab und geht in *Camphenilon* (XIV) über; auch sein übriges Verhalten charakterisiert es als *Cyanhydrin des Camphenilons* (= *α-Oxycamphenilansäurenitril*).

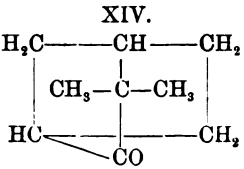
XII.



XIII.



XIV.



Der Einwand, daß schon das Oxyamidoxim der Camphenreihe angehören könnte, wird hinfällig durch die Tatsache, daß auch Bromapocamphancarbonsäure mit Soda die entsprechende, nicht umgelagerte Oxysäure liefert.[1])

Als wesentliches theoretisches Ergebnis scheint mir aus den hier und schon früher über Nitrocamphen mitgeteilten Tatsachen die Erkenntnis hervorzugehen, daß sich einerseits Säuren an Camphenderivate mit intakter Doppelbindung in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln in der Regel unter Erzeugung von Camphanderivaten addieren, die am *ω*-Kohlenstoff und in 2-Stellung substituiert sind — die Addition von zwei Hydroxylen in *alkalischer* Lösung[2]) scheint zu einem wahren Camphenabkömmling zu führen. — Für die Rückverwandlung in den Camphentypus ist das Vor-

[1]) Bredt und May, Chem.-Zeitung **1910**, 65. Für die Formulierung des oben geschilderten Übergangs scheint eine Bestätigung durch weitere Untersuchungen immerhin wünschenswert.

[2]) Wagner, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2311 (1890); Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 68 (1899). Moycho und Zienkowski, diese Annalen **340**, 27 (1905).

Digitized by Google

handensein beweglichen Wasserstoffs am ω-Kohlenstoff Bedingung[1]) oder, wie im Falle des α-Oxycamphenilansäurenitrils, die Möglichkeit, daß der ω-Kohlenstoff dann als Radikal mit austreten kann. Die Schließung des Trimethylenrings der Tricyclenverbindungen unter dem Einfluß Wasser oder Säure abspaltender Mittel aber erfolgt erst, wenn diese beiden Bedingungen nicht erfüllt sind.[2])

Experimentelles.

Hydroxylamin aus Nitrocamphen.

Bei der Darstellung von Tricyclensäure nach den Angaben von Bredt und May[3]) hinterbleibt ein Wasserdampfdestillationsrückstand, der noch deutlich die Hydroxamsäurereaktion mit Eisenchlorid liefert und den Stickstoff des Ausgangsmaterials zum großen Teil als Ammonsulfat, zum kleineren aber noch als Hydroxylaminsulfat enthält. Zum Nachweis des letzteren fällt man die freie Schwefelsäure mit Calciumcarbonat, koliert und engt unter zeitweiliger Entfernung sich bildender geringer Harzmengen stark ein. Alkohol fällt daraus eine weiße Salzmasse, die Fehlings Lösung schon in der Kälte kräftig reduziert und die Bambergersche Reaktion auf Hydroxylamin liefert. Mit Benzophenon konnten kleine Mengen des Benzophenonoxims vom Schmelzp. 141—142°[4]) daraus gewonnen werden.

Schwefelsäureester der 2-Oxyapocamphanhydroxamsäure (Formel I der Einleitung).

10 g pulverisiertes Nitrocamphen werden in 50 ccm mit Eis gut gekühlte, konz. Schwefelsäure allmählich

[1]) Vgl. auch die wichtige Mitteilung von Bredt und May, Chem.-Zeitung **1910**, 65.

[2]) Siehe auch Houben und Willfroth, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2291, 2530 (1913).

[3]) Chem.-Zeitung **1909**, 1265.

[4]) Kötz u. Wunstorf [Journ. f. prakt. Chem. 88, 522 (1913)] geben 143° an.

Digitized by Google

eingerührt, wobei leicht Lösung erfolgt. Man gießt die meist rotbraune Lösung dann auf Eis in einen Scheidetrichter und nimmt den in klumpigen Massen sich abscheidenden Schwefelsäureester sofort in Äther auf. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid intensiv kirschrote Farbenreaktion: sie enthält etwas freie Oxyapocamphanhydroxamsäure, die durch Spaltung des Schwefelsäureesters sich bereits gebildet hat. Man wäscht die ätherische Lösung wiederholt mit wenig Wasser, trocknet über Sulfat und dunstet ab. Es hinterbleiben meist 9—10 g einer fast weißen, krystallinischen Masse, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Petroläthers leicht löslich ist. Aus Chloroform-Petroläther kleine, würfelähnliche, farblose Krystalle vom Schmelzp. 127° (hängt stark vom Heiztempo ab) unter stürmischer Gasentwicklung. Beim Umkrystallisieren verwandelt sich jedesmal ein beträchtlicher Anteil in einen Sirup.

0,1660 g gaben 0,2788 CO_2 und 0,0880 H_2O.
0,2285 g „ 10,8 ccm Stickgas bei 15,5° und 732 mm Druck.
0,2198 g „ 0,2016 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_{15}O_5NS$	Gef.
C	45,94	45,80
H	5,79	5,93
N	5,36	5,31
S	12,27	12,59

Wasser löst den Ester auch in fein verteiltem Zustand in der Kälte kaum, spielend dagegen beim Erwärmen, aber nicht unverändert. Die wäßrige Lösung enthält dann freie Schwefelsäure und gibt, was der Ester nicht tut, die Hydroxamsäurereaktion.

Bewahrt man den Ester mehrere Wochen in lose verschlossenem Gefäß, so ist er zu einem Sirup zerflossen, den Krystalle von Hydroxylaminsulfat durchsetzen. Zur Isolierung desselben nimmt man mit Wasser und Äther auf, schüttelt die wäßrige Lösung wiederholt mit Äther durch, engt stark ein und bringt durch Zusatz von etwas Alkohol zur Krystallisation: farblose,

Digitized by Google

derbe Prismen mit allen Eigenschaften des Hydroxylaminsulfats. 9 g Schwefelsäureester lieferten 2,2 g Rohprodukt (statt 5,7 g ber.).

0,2100 g gaben 0,2996 $BaSO_4$.

	Ber. für $(NH_2.OH)_2H_2SO_4$	Gef
H_2SO_4	59,75	59,93

Die in Äther löslichen Zersetzungsprodukte habe ich nicht näher untersucht.

Kondensation der 2-Oxyapocamphanhydroxamsäure mit Aceton.

Man suspendiert den oben beschriebenen Schwefelsäureester in wenig Wasser und bringt ihn durch Erwärmen auf 40—50° unter Rühren in Lösung. Es bleiben nur geringe Reste einer lactonartig riechenden Substanz[1]) ungelöst, die man durch Ausäthern entfernt. Die wäßrige Lösung wird nun im Vakuum bei etwa 50° eingedampft, wobei die Oxyapocamphanhydroxamsäure als schwach rotbraun gefärbter, klarer Sirup zurückbleibt. Löst man ihn (9,5 g) in Aceton (30 ccm) und kocht, so beginnt schon nach 5 Minuten eine Krystallabscheidung, die sich rasch vermehrt. Nach einstündigem Erhitzen nutscht man ab und wäscht die etwas rötlich gefärbten, prismatischen bis tafeligen Krystalle mit Aceton nach (Ausbeute 5,17 g); in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich. Man krystallisiert aus Alkohol oder Pyridin um, bekommt aber auch bei Anwendung von Tierkohle nur schwer ein farbloses Produkt. Schmelzp. 209—210° (korr.).

0,1831 g gaben 0,4380 CO_2 und 0,1492 H_2O.
0,1962 g „ 0,4691 CO_2 „ 0,1572 H_2O.
0,2059 g „ 10,85 ccm Stickgas bei 22° und 741 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{21}O_3N$		Gef.	
C	65,22	65,24	65,21	—
H	8,86	9,12	8,97	—
N	5,85	—	—	5,83

Die erwartete Elimination der Isonitrosogruppe war also nicht eingetreten, sondern unter dem Einfluß der

[1]) Vgl. Bredt und May, Chem.-Zeitung **1909**, 1265.

Digitized by Google

im Hydroxamsäuresirup noch enthaltenen Schwefelsäure eine Kondensation erfolgt. Da das Kondensationsprodukt noch die Hydroxamsäurereaktion zeigt, dürfte der Acetonrest in 2-Stellung des Camphanrings eingetreten sein.

2-Oxyapocamphanhydroxamsäure und ihr Kaliumsalz (Formel II).

Rührt man den oben erwähnten rohen Sirup mit der eben nötigen Menge konz. Pottaschelösung an, so erstarrt bald das Ganze unter Kohlendioxydentwicklung zu einer harten Masse. Diese wird in heißem Alkohol suspendiert und durch Wasserzusatz das meiste in Lösung gebracht. Beim Erkalten des Filtrats krystallisiert das Kaliumsalz der Oxyapocamphanhydroxamsäure in kleinen weißen Nadeln aus. Durch Wiederholen des Verfahrens gelingt es leicht, alles Kaliumsulfat zu entfernen.

0,2136 g (im Vakuum zur Konstanz getrocknet) gaben 0,0786 K_2SO_4.
0,2367 g gaben 0,0870 K_2SO_4.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_3NK$	Gef.	
K	16,48	16,53	16,51

Zur Isolierung der freien Säure schlämmt man das scharf getrocknete, fein pulverisierte, rohe Kaliumsalz in absolutem Methylalkohol auf und sättigt unter Eiskühlung mit trocknem Chlorwasserstoff. Dann treibt man den Methylalkohol im Vakuum bei nur mäßig erhöhter Temperatur möglichst vollständig ab. Der sirupöse Rückstand wird beim Verreiben mit wenig Wasser leicht fest. 50 g Nitrocamphen lieferten so 24,3 g rohe Hydroxamsäure. Sie ist leicht löslich in kaltem Alkohol und warmem Essigester, schwer in Chloroform, Benzol und Wasser, fast unlöslich in Äther und Petroläther. Aus Essigester schießt sie leicht in schönen, farblosen Täfelchen an. Schmelzp. 163—164° (korr.) unter Gasentwicklung.

0,1678 g gaben 0,3698 CO_2 und 0,1324 H_2O.
0,2047 g „ 12,6 ccm Stickgas bei 19° und 746 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_3N$	Gef.
C	60,26	60,11
H	8,60	8,83
N	7,04	6,95

In fein verteiltem Zustande löst sie sich sowohl in verdünnter Kalilauge als auch in starker Salzsäure. Fehlings Lösung erzeugt einen hellgrünen, amorphen Niederschlag des für Hydroxamsäuren charakteristischen Kupfersalzes.

2-Oxyapocamphancarbonsäure (Formel III) *und Ketopinsäure aus 2-Oxyapocamphanhydroxamsäure.*

Um die Isonitrosogruppe der Oxyapocamphanhydroxamsäure gegen Sauerstoff auszutauschen, löst man die Säure in 25 prozentiger Salzsäure und läßt unter guter Kühlung und energischem Rühren Natriumnitritlösung in geringem Überschuß zutropfen.[1]) Jeder Tropfen erzeugt im ersten Moment eine ockerfarbige Fällung, die rasch unter Stickoxydulentwicklung (leicht nachzuweisen) vollkommen farblos wird. Nach kurzem Stehen im Eiswasser nutscht man die feinkrystallinische Masse ab. Ausbeute 2—2,5 g aus 3 g Ausgangsmaterial. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist die Säure leicht löslich. Aus heißem Ligroin (Siedep. 60—70°) schießen beim Erkalten zunächst Dendriten an, die sich bei längerem Stehen in der Mutterlauge vollkommen in rhomboederähnliche Krystalle umwandeln. Schmelzp. 240—242° (korr. langsam erhitzt) unter Aufschäumen. Das Originalpräparat Mays, das ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. J. Bredt verdanke, sowie die Mischprobe schmolzen bei der gleichen Temperatur.

0,1881 g gaben 0,4472 CO_2 und 0,1488 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_3$	Gef.
C	65,17	64,84
H	8,76	8,85

0,1563 g neutralisierten 8,4 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

Ber. für $(C_9H_{15}O).COOH$: 8,5 ccm.

[1]) Vgl. Hantzsch und Sauer, diese Annalen **299**, 83 (1898).

Digitized by Google

Die Säure reagierte schon in der Kälte lebhaft mit Acetylchlorid. Das isolierte, sodalösliche *Acetat* schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 117—118° etwas unscharf.[1]) Zur weiteren Reinigung reichte das Material nicht aus.

Behandelt man die Oxyapocamphanhydroxamsäure mit Natriumnitrit in größerem Überschuß, so lassen sich nach dem Entfernen der Oxyapocamphancarbonsäure dem wäßrigen Filtrat mit Äther geringe Mengen Ketopinsäure entziehen, die ihre Entstehung der oxydierenden Wirkung des Stickoxyds auf die Oxycarbonsäure verdankt. Aus Wasser umkrystallisiert, schmolz sie bei 238—240° (korr.) und gab, mit Ketopinsäure anderer Herkunft gemischt, keine Schmelzpunktsdepression.

Tricyclensäure aus 2-Oxyapocamphanhydroxamsäure (Formel IV).

0,6 g Hydroxamsäure wurden in wenig kalter, konz. Schwefelsäure gelöst und dann mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt. Schon nach kurzem Kochen schied die anfangs klare Lösung einen krystallinischen Niederschlag aus, der sich mit Wasserdampf übertreiben ließ. Das Destillat wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Pottasche ausgezogen und aus dem Auszug die Tricyclensäure gefällt. Ausbeute 0,341 g statt 0,5 g ber. Aus wäßrigem Aceton schöne blättrige Krystalle mit allen Eigenschaften der Tricyclensäure. Schmelzpunkt 150—150,5° (korr.) Der Rückstand der Wasserdampfdestillation reduzierte Fehlings Lösung schon in der Kälte kräftig, enthielt also Hydroxylamin.

Damit war der Kreis der Zwischenphasen, die vom Nitrocamphen zur Tricyclensäure führen, geschlossen.

2-Bromapocamphanhydroximsäurebromid.

Zur Darstellung dieses Körpers folgte ich im wesentlichen der von May gegebenen[2]) Arbeitsvorschrift. 10 g

[1]) May (Dissertation S. 42) gibt 121° an.

[2]) Dissertation S. 65.

Digitized by Google

möglichst fein pulverisiertes Nitrocamphen werden auf einmal in 100 g wäßrige, bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure eingetragen und zunächst unter Kühlung und zeitweiligem Schütteln, dann bei Zimmertemperatur 1 Tag stehen gelassen. Nur ein kleiner Teil geht anfangs in Lösung; die Hauptmenge wird bald teigig, nach einigen Stunden aber wieder fest und krümelig. Zur Reinigung des Rohproduktes (durchschnittlich 15 g) krystallisiert man einmal aus Ligroin (Siedep. 70—100°) um, dann aber zweckmäßig aus Ligroin-Benzol, da das reine Produkt in Ligroin recht schwer löslich ist. Es bildet farblose, dicktafelige Krystalle. Schmelzp. 132—133 (korr). Bei höherer Temperatur tritt lebhafte Bromwasserstoffentwicklung ein.

Zur Ergänzung der schon vorliegenden analytischen Daten mögen folgende Ergebnisse dienen.

0,2028 g gaben 0,2746 CO_2 und 0,0869 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{15}ONBr_2$	Gef.
C	36,93	36,93
H	4,65	4,79

Erhitzt man 1 g dieses Hydroximsäurebromids mit 8 ccm rauchender Salzsäure im Druckrohr 6—8 Stunden auf 100°, so wird die ursprünglich krystallinische Substanz zu einem Öl. Nimmt man das Ganze in Äther auf, so lassen sich in der wäßrigen Lösung nach dem Alkalisieren reichliche Mengen Hydroxylamin nachweisen. Der Äther enthält neben geringen Mengen einer Säure hauptsächlich ein neutrales, halogenhaltiges Produkt vom Schmelzp. 150—152°, das noch nicht näher untersucht ist.

2-Bromapocamphananilidoxim (Formel VIII).

2 g Hydroximsäurebromid werden in 10 ccm absolutem Äther gelöst und mit einer ätherischen Lösung von 1,2 g Anilin (= 2 Mol.) zusammengebracht. Dabei tritt momentan Salzabscheidung ein, die sich beim Stehen über Nacht noch vermehrt. Dem Niederschlag wird nach

Digitized by Google

dem Abnutschen mit Wasser das Anilinbromhydrat entzogen. Ausbeute an Rohprodukt 1,65 g. Durch Umkrystallisieren aus Aceton wird das Anilidoxim in dicktafeligen Krystallen von rhombischem Umriß vom Schmelzp. 153,5—154,5° (unter Aufschäumen) erhalten.

Die Lösungen in wäßrigem Aceton sind in der Hitze gelb gefärbt, werden aber beim Erkalten wieder farblos. Das Produkt ist in Essigester und Alkohol mäßig löslich, schwer in Chloroform, fast gar nicht in kaltem und heißem Wasser. Beim Schmelzen und beim Kochen mit Wasser tritt Isonitrilgeruch auf.

0,1819 g gaben 0,3812 CO_2 und 0,1052 H_2O.
0,2370 g „ 17,13 ccm Stickgas bei 21° u. 752 mm Druck.
0,2135 g „ 0,1196 AgBr.

	Ber. für $C_{16}H_{21}ON_2Br$	Gef.
C	56,95	57,15
H	6,29	6,47
N	8,31	8,15
Br	23,71	23,84

Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine schmutzig violette Färbung, die auf Zusatz von wenig Wasser in ein schönes Blau übergeht. In wäßrigen Alkalien löst sich das Anilidoxim nicht, dagegen in Mineralsäure. Beim Verreiben mit 25 prozentiger Salzsäure tritt zunächst Lösung ein; dann krystallisiert das salzsaure Salz aus, das aber schon beim Waschen mit Wasser wieder hydrolysiert wird.

2-Bromapocamphanamidoxim (Formel VII).

12 g Hydroximsäurebromid werden in 120 ccm absolutem Äther gelöst und unter Kühlung mit Ammoniak gesättigt. Bromammonium fällt momentan aus, das Bromapocamphanamidoxim aber erst nach dem Stehen über Nacht. Bromammonium wird durch Auswaschen des Niederschlags mit Wasser entfernt und der Rückstand zusammen mit dem Anteil, der sich durch Eindampfen des ätherischen Filtrats noch gewinnen läßt, in viel absolutem Äther gelöst. Beim starken Einengen scheidet

Digitized by Google

sich das Bromapocamphanamidoxim in farblosen, flachen Nadeln vom Aufschäumungsp. 156°[1]) ab. Ausbeute 8 g. Sie sind spielend löslich in Mineralsäuren. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt.

0,1977 g gaben 0,3336 CO_2 und 0,1178 H_2O.
0,1563 g „ 15,0 ccm Stickgas bei 19° und 749,5 mm Druck.
0,1398 g „ 0,1013 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_{17}ON_2Br$	Gef.
C	45,96	46,02
H	6,56	6,67
N	10,73	10,88
Br	30,61	30,84

2-Oxyapocamphanamidoxim (Formel XII).

Versetzt man die salpetersaure Lösung des gebromten Amidoxims mit Silbernitratlösung, so bleibt die Lösung zunächst klar. Nach kurzem Stehen aber, besonders bei schwachem Erwärmen, fällt ein kräftiger Niederschlag von Bromsilber aus. Einfacher läßt sich die Entbromung durch Wasser bewirken. Kocht man nämlich das Bromamidoxim in fein verteiltem Zustand kurze Zeit damit, so geht es bald vollkommen in Lösung. Dabei wird das Bromatom gegen Hydroxyl ausgetauscht und die entstehende freie Bromwasserstoffsäure hält das Oxyamidoxim in Lösung. Macht man nun mit Ammoniak alkalisch, so krystallisiert schon in der Hitze das Oxyamidoxim in lebhaft glänzenden Schuppen aus. Aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert schmilzt es bei 180—181° (korr.) unter Zersetzung.

0,1678 g gaben 0,3732 CO_2 und 0,1397 H_2O.
0,1687 g „ 21,1 ccm Stickgas bei 19,5° u. 751,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_2N_2$	Gef.
C	60,56	60,66
H	9,16	9,32
N	14,14	14,22

Das Oxyamidoxim gibt eine tiefrote Eisenchloridreaktion. Fehlings Lösung erzeugt in der wäßrig-alkoholischen, gesättigten, heißen Lösung zunächst eine

[1]) rasch erhitzt.

Digitized by Google

rotbraune Färbung; beim Erkalten krystallisiert ein Kupfersalz in bordeauxfarbigen Nädelchen mit schönem Bronzeglanz aus.

α-Oxycamphenilansäurenitril (Formel XIII).

Trockner Chlorwasserstoff fällt aus der absolut ätherischen Lösung das salzsaure Salz des Oxyapocamphanamidoxims als weißes Pulver, das sich spielend in Wasser löst. Setzt man zu einer solchen Lösung Natriumnitritlösung in geringem Überschuß, so tritt zuerst deutliche Gelbfärbung auf, die nach wenigen Augenblicken unter Entwicklung von Stickoxydul verschwindet. Gleichzeitig fällt ein kleinkrystallinischer, farbloser Niederschlag. 1,85 g Oxyamidoxim lieferten 1,25 g Rohprodukt. In den meisten organischen Solvenzien ist es leicht löslich. Aus Ligroin (Siedep. 50—60°) schießt es in gedrungenen, prismatischen Krystallen, die zu Warzen vereinigt sind, an. Schmelzp. etwa 145° (im vorgeheizten Bad) unter Aufschäumen (Blausäure!).

0,1842 g gaben 0,4892 CO_2 und 0,1548 H_2O.
0,1836 g „ 14,2 ccm Stickgas bei 18° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{15}ON$	Gef.
C	72,67	72,43
H	9,15	9,40
N	8,49	8,82

Gegen Oxydationsmittel (Permanganat in Aceton, Chromsäure in Eisessig, rauchende kalte Salpetersäure) zeigt das Oxynitril große Beständigkeit. Auch ist es indifferent gegen Phosphorpentachlorid. Bei dem Versuche, es mit rauchender wäßriger Salzsäure in ätherischer Lösung zu verseifen, wurde ein zwischen 165 und 170° *ohne* Zersetzung schmelzendes Isomeres beobachtet, das schon beim Umkrystallisieren aus Ligroin in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt wurde.

Camphenilon (XIV) aus α-Oxycamphenilansäurenitril.

0,5 g Oxynitril werden bis zum Aufhören der Blausäureentwicklung im Schmelzfluß erhalten. Dann ver-

Digitized by Google

setzt man mit wäßriger Natronlauge und kocht kurz auf. Mit Wasserdampf läßt sich daraus leicht Camphenilon abblasen, das dem Destillate mit Äther entzogen, im Vakuum destilliert und auf gewöhnliche Weise in das Semicarbazon verwandelt wird. Dieses schmilzt nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 223—224° (korr.) Ausbeute 0,3 g.

0,1487 g gaben 28,2 ccm Stickgas bei 18,5° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}ON_3$	Gef.
N	21,54	21,56

In dem alkalischen Wasserdampfdestillationsrückstand läßt sich die Anwesenheit von Cyannatrium mittelst der Berlinerblaureaktion nachweisen.

2-Methoxyapocamphanhydroximsäuremethylester[1]) (Formel IX).

Löst man Bromapocamphanhydroximsäurebromid in wenig absolutem Methylalkohol und läßt unter guter Kühlung allmählich methylalkoholisches Kali[2]) zufließen, so tritt sofort Abscheidung von Bromkali und nach kurzer Zeit Gelbfärbung und Selbsterwärmung ein. Von der, nach dem Stehen über Nacht fast farblos gewordenen Lösung wird der Alkohol abdestilliert. Den Rückstand nimmt man mit Wasser und Äther auf und schüttelt die ätherische Lösung mit wenig verdünnter Salzsäure durch. Der Äther hinterläßt eine leicht erstarrende, farblose Masse (etwa 1,5 g aus 3 g Ausgangsmaterial). Aus Ligroin (Siedep. 50—60°) krystallisiert der Körper in schön ausgebildeten rautenförmigen Täfelchen vom Schmelzp. 102,5—104° (korr.).

I. 0,1788 g gaben 0,4146 CO_2 und 0,1527 H_2O.
II. 0,1924 g „ 0,4452 CO_2 „ 0,1629 H_2O.
III. 0,2780 g „ 15,4 ccm Stickgas bei 16,5° und 739,5 mm Druck.

[1]) Dieser Versuch war lange vor der Mitteilung von Houben und E. Schmidt [Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3622 (1913)] durchgeführt.

[2]) Äthylalkoholisches Kali lieferte lediglich eine braune Schmiere.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{12}H_{21}O_3N$	Gef. I	II	III
C	63,39	63,24	63,11	—
H	9,32	9,56	9,47	—
N	6,17	—	—	6,27

Der Hydroximsäuremethylester löst sich *nicht* in wäßrigem Alkali; dagegen in starker Salzsäure und in 50prozentiger Schwefelsäure. Aus diesen Lösungen wird er durch Wasser unverändert wieder ausgefällt. Trockner Chlorwasserstoff fällt aus der absolut ätherischen Lösung des Hydroximsäuremethylesters das salzsaure Salz in hübschen Krystallen, die aber schon an der Luft bald wieder in ihre Komponenten zerfallen.

Tricyclensäure aus 2-Methoxyapocamphanhydroximsäuremethylester.

Kocht man die Lösung des Hydroximsäureesters in 50prozentiger Schwefelsäure einen Moment auf — dies geschieht zweckmäßig in kleinen Portionen — so krystallisiert beim Erkalten Tricyclensäure in blättrigen Krystallen aus. Als Nebenprodukt entsteht in wechselnder Menge ein stark aromatischer Körper, vermutlich das von Bredt und May beschriebene Lactongemenge.[1]) Aus wäßrigem Aceton umkrystallisiert, schmolz die Tricyclensäure bei 149—150°.

0,1665 g gaben 0,4402 CO_2 und 0,1287 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_2$	Gef.
C	72,24	72,11
H	8,50	8,65

Das schwefelsaure Filtrat enthält den Stickstoff des Ausgangsmaterials als Hydroxylaminsulfat und gibt noch deutlich die Hydroxamsäurereaktion.

Apocamphanonitril[2]) (Formel X), *Apocamphancarbonsäure* (Formel XI) *und ω-Aminocamphan.*

6 g Bromapocamphanhydroximsäurebromid werden in etwa 30 ccm Eisessig gelöst. Dazu gibt man langsam

[1]) Chem.-Zeitung **1909**, 1265.

[2]) Vgl. May, Dissertation S. 66.

Digitized by Google

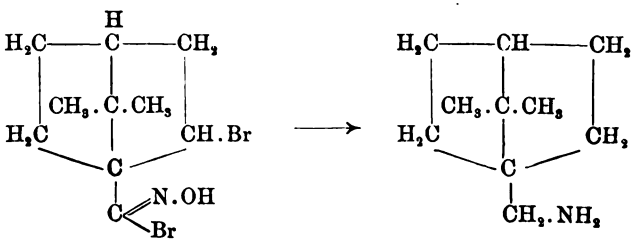
10 g Zinkstaub, wobei ziemlich starke Erwärmung eintritt. Hat diese nachgelassen, so setzt man 20—30 ccm rauchende Salzsäure zu und läßt über Nacht stehen. Nach dem Alkalisieren läßt sich mit Wasserdampf das Apocamphanonitril als ein sehr leicht flüchtiger, farbloser, fester Körper abblasen. Man nimmt ihn in Äther auf und schüttelt die Ätherlösung wiederholt mit verdünnter Salzsäure durch, die dabei geringe und etwas wechselnde Mengen einer Base aufnimmt. Der Äther hinterläßt nach dem Trocknen und Abtreiben eine krümelige Krystallmasse von campherähnlichem Geruch. Sie ist fast unlöslich in heißem Wasser und verdünnter Mineralsäure, spielend in organischen Solvenzien. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert das Nitril in Dendriten. Ausbeute an reinem Material etwa 50 Proz. der Theorie. Schmelzp. 171—172° (korr.), erstarrt wieder bei 170°.[1])

Die salzsaure Lösung der Base, die bei der Reduktion als Nebenprodukt entsteht, hinterläßt beim Eindampfen ein nur wenig gefärbtes Salz, das sich leicht in Alkohol löst und mit Äther daraus in Form farbloser Prismen gefällt werden kann. Es war bei 280° noch nicht geschmolzen. Das Platindoppelsalz, in üblicher Weise hergestellt, bildet hell-orangefarbige Blättchen.

0,1923 g gaben 0,0527 Pt.

	Ber. für $(C_{10}H_{19}N.HCl)_2.PtCl_4$	Gef.
Pt	27,27	27,40

Zum kleinen Teil führt also die Reduktion bis zum *ω-Aminocamphan:*



[1]) Analytische Daten s. b. May, a. a. O.

Digitized by Google

Zur Verseifung des Nitrils werden 0,5 g mit 4 g konz. Schwefelsäure und 1,7 ccm Wasser (also einer 70 prozentigen Säure) in einem kurzen Druckrohr im Paraffinbad (vollständig eingetaucht) etwa 2 Stunden auf 190° erhitzt. Der nur schwach grau gefärbte Rohrinhalt wird mit Wasser verdünnt und in Äther aufgenommen. Die wäßrige Lösung enthält Ammonsulfat. Die Apocamphancarbonsäure wird dem Äther mit Pottaschelösung entzogen und durch Mineralsäure in Freiheit gesetzt. Ausbeute quantitativ. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet sie permanganatbeständige flache Nadeln und Dendriten vom Schmelzp. 221—222° (korr.), erstarrt wieder bei 221°.[1])

0,1852 g gaben 0,4848 CO_2 und 0,1606 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_2$	Gef.
C	71,38	71,39
H	9,59	9,70

0,1107 neutralisierten 6,6 ccm $^n/_{10}$-NaOH. Ber. für $C_9H_{15}.COOH$: 6,6 ccm.

Nitrocamphen und Blausäure.

Anhangsweise möge noch ein Versuch hier Erwähnung finden, der mit den vorstehend beschriebenen nicht in direktem Zusammenhang steht. Nach dem übrigen Verhalten des Nitrocamphens war zu erwarten, daß es ähnlich anderen Nitromethylenderivaten[2]) auch Blausäure addieren werde, was sich leicht bestätigen ließ.

2 g Nitrocamphen wurden mit einer Lösung von 2 g (= 2,8 Mol.) reinem Cyankalium in der nötigen Menge Alkohol (96 Proz.) 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Hauptmenge des Alkohols trieb man auf dem Wasserbad ab und versetzte den Rückstand mit Wasser. Er ging klar in Lösung. Beim Einleiten von Kohlendioxyd fiel das Additionsprodukt als fester, weißer Niederschlag

[1]) Bredt und May (Chem. Zeitung **1910**, 65) geben 218° an.

[2]) Holleman, Rec. trav. chim. **23**, 283 (1904). Windaus, Über Cholesterin, Habilitationsschrift, Freiburg i. B. 1903 S. 11. Vgl. auch Bredt und Kallen, diese Annalen **293**, 338 (1896).

Digitized by Google

aus. Ausbeute etwa 2 g. In den gewöhnlichen organischen Solvenzien ist es sehr leicht löslich mit Ausnahme des Ligroins. Aus diesem schießt es beim Erkalten in chlorammoniumähnlichen, unscheinbaren Aggregaten an vom Schmelzp. 165—166°. Es besitzt eine klebrige, paraffinartige Konsistenz.

0,2600 g gaben 0,6014 CO_2 und 0,1826 H_2O.
0,2375 g „ 28,0 ccm Stickgas bei 20° und 752,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{16}O_2N_2$	Gef.
C	63,42	63,09
H	7,75	7,86
N	13,46	13,24

Bemerkenswert scheint mir, daß mit dem Aufheben der Doppelbindung des Nitrocamphens auch seine Farbe verschwindet und daß die vermutlich primär gewordene Nitrogruppe nun Löslichkeit in wäßrigem Alkali bedingt, während Nitrocamphen darin unlöslich ist.[1])

Ob dieses Nitronitril der Camphen- oder Camphanreihe angehört, möchte ich vorbehaltlich weiterer Versuche zunächst unentschieden lassen.

Verwandlungen des Äthylisopropylcyanessigesters und der Äthylisopropylmalonaminsäure;

von *Emil Fischer*, *Alice Rohde* und *Fritz Brauns*.[2])

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingelaufen am 30. Dezember 1913.)

Die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms in der bisher üblichen Fassung hat zwei fundamentale Konsequenzen.

[1]) Diese Annalen **399**, 250 (1913).

[2]) Fräulein Dr. Rohde hat aus dem Äthylisopropylcyanessigester die zugehörige Cyanessigsäure und die Malonaminsäure dar-

Digitized by Google

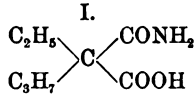
1. Die optische Aktivität muß verschwinden, sobald zwei Gruppen am asymmetrischen Kohlenstoffatom gleich werden.

2. Ein Umtausch zweier Substituenten muß eine Umkehrung des Drehungsvermögens zur Folge haben.

Nachdem die Untersuchungen über die Waldensche Umkehrung gezeigt haben, daß bei der gewöhnlichen Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom recht häufig Konfigurationswechsel bzw. Racemisierung eintritt, so schien es uns nicht überflüssig, obige Fragen von neuem zu prüfen unter Bedingungen, bei welchen die Gruppen am asymmetrischen Kohlenstoffatom nur verändert aber nicht abgelöst werden. Wir haben zu dem Zweck die Verwandlungen der Äthylisopropylmalonaminsäure (Formel I) studiert. Sie wurde gewonnen aus dem leicht erhältlichen Äthylisopropylcyanessigester durch Verseifung mit starker Schwefelsäure und konnte über das Chinin- und Morphinsalz in die optisch-aktiven Komponenten gespalten werden.

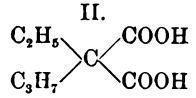
Die erste Frage ließ sich leicht prüfen durch Verwandlung der optisch-aktiven Amidsäure in die zugehörige, bereits bekannte Malonsäure durch Behandlung mit salpetriger Säure. Die so erhaltene Äthylisopropylmalonsäure (II) war optisch völlig inaktiv, wie die Theorie verlangt.

I.



optisch-aktive
Äthylisopropylmalonaminsäure

II.



optisch-inaktive
Äthylisopropylmalonsäure

Viel schwieriger war die Prüfung der zweiten Frage, die wir auf folgendem Wege versuchten. Die optisch-

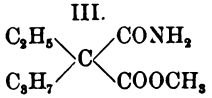
---

gestellt und die Spaltbarkeit der letzteren durch das Chininsalz beobachtet. Als sie durch Krankheit plötzlich gezwungen wurde, die Versuche abzubrechen, hat Hr. Brauns die Wiederholung und Fortführung derselben übernommen, so daß ihm der Hauptteil der Arbeit zugefallen ist. E. F.

Digitized by Google

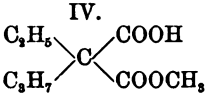
aktive Äthylisopropylmalonaminsäure wurde durch Diazomethan oder Dimethylsulfat in den Methylester (III) und dieser durch salpetrige Säure bei 0° in die Estersäure (IV) übergeführt.

III.



optisch-aktiver Äthylisopropylmalonaminmethylester

IV.



optisch-aktiver Äthylisopropylmalonsäuremonomethylester

Wir hatten nun gehofft, die Estersäure durch Ammoniak in die Amidsäure zurückverwandeln zu können, wobei nach der Theorie der optische Antipode der ursprünglich angewandten, optisch-aktiven Amidsäure hätte entstehen müssen. Der Versuch ist aber leider an diesem Punkte gescheitert, weil die Einwirkung des Ammoniaks erst bei höherer Temperatur stattfindet und dann in anderem Sinne verläuft. Wir werden jedoch diese Studien wegen ihrer prinzipiellen Bedeutung an anderem Material und unter anderen Bedingungen fortsetzen.

Äthylisopropyl-cyanessigsäure-äthylester.

Der Ester ist schon von A. W. Crossley und H. R. Le Sueur[1]) aus Äthylcyanessigester und Isopropyljodid dargestellt worden. Die Ausbeute wird aber viel besser und das Produkt etwas reiner, wenn die Einführung der Alkyle in den Cyanessigester umgekehrt erfolgt.

Zu einer Lösung von 10,9 g Natrium (1,05 Mol.) in 130 ccm absolutem Alkohol gibt man 70 g Isopropylcyanessigsäureäthylester (1 Mol.), dargestellt nach der Vorschrift von E. Fischer und E. Flatau[2]), dann zu der klaren, farblosen Flüssigkeit allmählich 73,9 g Äthyljodid (1,05 Mol.). Das Gemisch erwärmt sich ziemlich stark, — bei schneller Zugabe des Jodäthyls sogar bis zum Sieden

[1]) Journ. chem. Soc. 77, 91 (1900).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 2983 (1909).

Digitized by Google

des Alkohols — und scheidet bald Jodnatrium ab. Nach etwa dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Umsetzung beendet. Die gelbe, neutral reagierende Lösung wird nach dem Erkalten abgesaugt, der Alkohol verdampft, das rückständige Öl mit Wasser gewaschen, ausgeäthert, getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers unter vermindertem Druck fraktioniert. Bei 11—12 mm ging der Hauptteil bei 105—106° über. Ausbeute 71 g oder 86 Proz. der Theorie. Bei nochmaliger Fraktionierung unter 15 mm gingen 67 g oder 81 Proz. der Theorie bei 109° über.

0,1462 g gaben 0,3522 CO_2 und 0,1255 H_2O.
0,1339 g „ 8,7 ccm Stickgas bei 21° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_2N$ (183,15)	Gef.
C	65,52	65,70
H	9,36	9,60
N	7,65	7,53

Der Ester ist ein farbloses Öl von schwachem Geruch. $d_4^{18} = 0{,}9496$. In kaltem Wasser sehr schwer, in warmem etwas leichter löslich, scheidet er sich beim Erkalten ölig ab. In Alkohol, Äther, Essigäther, Aceton, Benzol und Petroläther sehr leicht löslich. Unter 762 mm kochte er bei 233° (korr.), während Crossley und Le Sueur unter 756 mm 226—227° fanden. Die geringe Differenz ist vielleicht durch die größere Reinheit unseres Präparats bedingt.

Äthylisopropyl-cyanessigsäure,
$(C_2H_5)(C_3H_7)C(CN)(COOH)$.

10 g Äthylisopropylcyanessigester werden mit 23 ccm 50 prozentiger Kalilauge und 100 ccm Alkohol 3 Stunden unter Rückfluß gekocht, dann der Alkohol unter vermindertem Druck verjagt, der Rückstand mit Wasser verdünnt und ausgeäthert, um kleine Mengen unveränderten Esters zu entfernen. Aus der alkalischen Lösung fällt beim Übersättigen mit Schwefelsäure die Äthylisopropylcyanessigsäure als Öl. Wird dieses ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und

Digitized by Google

dann verdampft, so verwandelt sich das zurückbleibende Öl in schwach gelbe, meist rosettenförmig angeordnete Nadeln. Diese werden aus heißem Ligroin mit Zusatz von wenig Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute etwa 7,2 g oder 85 Proz. der Theorie. Zur Analyse war noch dreimal in derselben Weise umgelöst, wobei der Verlust nur unbedeutend ist.

0,1205 g (3 Stunden bei 15 mm und 56° getrocknet) gaben 0,2734 CO_2 und 0,0937 H_2O.

0,1116 g gaben 9,00 ccm Stickgas bei 17° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{13}O_2N$ (155,11)	Gef.
C	61,90	61,93
H	8,44	8,7
N	9,03	9,37

Die Säure schmilzt bei 83—84°, nachdem kurz vorher Sinterung stattgefunden hat. Sie ist in Alkohol, Aceton, Äther sehr leicht, in kaltem Ligroin sehr schwer löslich, krystallisiert aus heißem Ligroin in farblosen zugespitzten Blättchen. In Berührung mit kaltem Wasser wird sie ölig, in heißem löst sie sich in ziemlich beträchtlicher Menge und fällt beim Erkalten wieder als Öl. In Alkali, Ammoniak und sogar in Alkalibicarbonat löst sie sich leicht. Die ammoniakalische Lösung wird durch Calciumchlorid auch in der Wärme nicht gefällt, dagegen gibt sie mit Silbernitrat einen farblosen, krystallinischen Niederschlag, der aus heißem Wasser in Nadeln krystallisiert.

d,l-Äthylisopropyl-malonaminsäure,

$(C_2H_5)(C_3H_7)C(CONH_2)COOH$.

50 g Äthylisopropylcyanessigsäureäthylester werden mit 250 ccm konz. Schwefelsäure in einem lose verschlossenen Kolben 20 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das schmutzig gelb gefärbte Gemisch wird nach dem Erkalten auf etwa 1 kg Eis gegossen und die ausfallende zähe Masse wiederholt ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers bleibt ein gelber, dicker Sirup zurück, der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Ver-

Digitized by Google

setzt man nun mit 75 ccm Wasser und 25 ccm 10n-Natronlauge und erwärmt gelinde, so löst sich die Hauptmenge, während ein Öl zurückbleibt, das beim Erkalten wieder erstarrt und sich durch Ausäthern leicht entfernen läßt. Dieses Nebenprodukt (8—10 g) ist der später zu beschreibende Äthylester der Äthylisopropylmalonaminsäure. Die alkalische Lösung wird nun angesäuert, das gefällte Öl ausgeäthert und der Äther verdampft. Das Öl erstarrt bald größtenteils krystallinisch. Die feste Masse wird durch Abpressen vom anhaftenden Öl befreit, wieder in Äther gelöst und durch allmählichen Zusatz von Petroläther zur Krystallisation gebracht. Wiederholen der Operation gibt ein reines Produkt. Ausbeute etwa 18 g oder 38 Proz. der Theorie.

0,1426 g (vakuumtrocken) gaben 0,2891 CO_2 und 0,1089 H_2O.
0,1532 g gaben 10,7 ccm Stickgas bei 22° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{15}O_3N$ (173,13)	Gef.
C	55,45	55,29
H	8,73	8,55
N	8,09	8,05

Die Äthylisopropylmalonaminsäure hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Sie beginnt bei 116° (korr.) zu sintern und schmilzt bei 118° (korr.) unter Gasentwicklung zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich. Auf heißem Wasser schmilzt sie, löst sich in reichlicher Menge, fällt beim Erkalten erst ölig und erstarrt allmählich zu großen, meist verwachsenen Prismen. Die wäßrige Lösung reagiert und schmeckt stark sauer. In Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Essigäther löst sie sich leicht, in Petroläther fast gar nicht. Die möglichst neutrale ammoniakalische Lösung der Säure gibt weder mit Chlorcalcium noch mit Silbernitrat einen Niederschlag.

d,l-Äthylisopropyl-malonamin-methylester,

$(C_2H_5)(C_3H_7)C(CONH_2)(COOCH_3)$.

Er läßt sich am leichtesten aus der Äthylisopropylmalonaminsäure durch Diazomethan herstellen. Man löst

Digitized by Google

zu dem Zweck 4 g Amidsäure in 50 ccm reinem trocknen Äther, kühlt durch Eis-Kochsalzmischung und destilliert hinein eine ätherische Lösung von Diazomethan, die aus 5 ccm Nitrosomethylurethan bereitet ist. Sofort findet lebhafte Stickstoffentwicklung statt. Nach $^1/_4$ Stunde wird die noch gelbe Lösung unter vermindertem Druck verdampft, der krystallinische Rückstand wieder in Äther gelöst, mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumbicarbonat geschüttelt, um etwa noch vorhandene Säure zu entfernen, dann die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, verdampft und der Rückstand in warmem Petroläther gelöst. Beim Abkühlen auf $-20°$ krystallisiert der Ester fast vollständig in büschelförmig angeordneten Nadeln. Ausbeute 3,8 g oder 88 Proz. der Theorie.

0,1224 g (im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet) gaben 0,2586 CO_2 und 0,1020 H_2O.
0,1401 g gaben 9,4 ccm Stickgas bei 18° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{17}O_3N$ (187,15)	Gef.
C	57,71	57,62
H	9,15	9,32
N	7,48	7,86

Der Ester schmilzt nach vorherigem Sintern bei 74°. Er ist in kaltem Wasser fast unlöslich. In heißem Wasser löst er sich in reichlicher Menge und krystallisiert daraus beim Abkühlen in viereckigen Täfelchen. In Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther, Chloroform und Benzol löst er sich leicht, dagegen schwer in kaltem Petroläther und Ligroin.

Der Ester läßt sich auch durch Schütteln der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat bereiten, aber die Ausbeute ist nicht so gut wie mit Diazomethan.

d,l-Äthylisopropyl-malonaminsäure-äthylester,
$(C_2H_5)(C_3H_7)C(CONH_2)COOC_2H_5$.

Wie oben erwähnt, entsteht dieser Ester als Nebenprodukt bei der Darstellung der Äthylisopropylmalon-

Digitized by Google

aminsäure. Er wird von dieser durch Alkali und Aussäthern getrennt.

Beim Verdunsten des Äthers bleibt er als gelbbraunes Öl, das bald krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung löst man in heißem Ligroin und entfärbt durch Kochen mit Tierkohle. Beim Erkalten krystallisiert der Ester in meist büschelförmig angeordneten, farblosen Prismen.

I. 0,1558 g gaben 0,3426 CO_2 und 0,1340 H_2O.
II. 0,1064 g „ 0,2317 CO_2 „ 0,0897 H_2O.
0,1817 g „ 11,2 ccm Stickgas bei 18° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{19}O_3N$ (201,16)	Gef. I	Gef. II
C	59,65	59,97	59,39
H	9,52	9,62	9,42
N	6,96	7,21	—

Der Ester schmilzt bei 88° (korr.). Er ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser etwas mehr löslich, in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol leicht löslich. Beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung bildet er große Prismen.

Verwandlung der d,l-Äthylisopropyl-malonaminsäure in Äthylisopropyl-malonsäure.

2,5 g Äthylisopropylmalonaminsäure wurden in 40 ccm warmem Wasser gelöst, auf 50° abgekühlt und gasförmige salpetrige Säure eingeleitet. Die Reaktion machte sich sofort durch Entwicklung von Stickstoff bemerkbar und war nach 2 Stunden beendet. Beim Einengen der Lösung unter stark vermindertem Druck fiel die Malonsäure krystallinisch aus. Ausbeute 2 g. Zur Analyse war nochmals aus wenig heißem Wasser umgelöst, wobei flächenreiche Formen entstehen, dann erst im Vakuumexsiccator und zuletzt noch $^1/_2$ Stunde bei 78° und 15 bis 18 mm getrocknet:

0,1218 g gaben 0,2460 CO_2 und 0,0885 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{14}O_4$ (174,11)	Gef.
C	55,14	55,09
H	8,10	8,13

Digitized by Google

Die Säure wurde schon von Crossley und Le Sueur aus Äthylisopropylmalonester gewonnen.[1]) Ihre Beschreibung können wir durch folgende Angaben ergänzen. Der Schmelzpunkt ist wegen der Zersetzlichkeit der Säure nicht konstant. Beim schnellen Erhitzen im Capillarrohr sintert sie gegen 135° und schmilzt gegen 138° (korr.) unter Gasentwicklung, während Crossley und Le Sueur 131—131,5° fanden. Die Differenz ist wohl durch die verschiedene Art des Erhitzens verursacht.

Bemerkenswerte Eigenschaften besitzt das *Calciumsalz.* Es ist in kaltem Wasser erheblich leichter löslich als in warmem. Für seine Bereitung löst man die Säure in der 15fachen Menge Wasser, gibt einen mäßigen Überschuß von Ammoniak und Chlorcalcium zu und kocht. Nach einigen Minuten fällt das Calciumsalz krystallinisch aus und wird in der Hitze abgesaugt. Zur Reinigung wird es in eiskaltem Wasser, etwa der 25fachen Menge, gelöst, von einem geringen Rückstand abfiltriert und die Flüssigkeit gekocht. Dabei fällt das Calciumsalz wieder in feinen, glänzenden, sich fettig anfühlenden Blättchen. Im lufttrocknen Zustand enthalten sie 1 Mol. Wasser, das ziemlich schwer auszutreiben ist.

0,0964 g verloren unter 1 mm bei 124° in 12 Stunden 0,0075 g an Gewicht.

	Ber. für $C_8H_{12}O_4Ca + H_2O$ (230,2)	Gef.
H_2O	7,82	7,78

0,0879 g wasserhaltiges Salz gaben 0,0214 CaO.

	Ber. für $C_8H_{12}O_4Ca + H_2O$ (230,2)	Gef.
Ca	17,41	17,4

0,0872 g wasserfreies Salz gaben 0,0229 CaO.

0,0904 g „ „ „ 0,1491 CO_2 und 0,0485 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{12}O_4Ca$ (212,19)	Gef.
C	45,24	44,98
H	5,7	6,0
Ca	18,89	18,77

Die wäßrige Lösung des Calciumsalzes reagiert gegen Lackmus, Curcuma und Phenolphthalein alkalisch.

[1]) Journ. chem. Soc. 77, 90 (1900).

Digitized by Google

Im Einklang damit steht das Verhalten der Säure gegen Alkali, denn sie wird bei Anwendung von Lackmus als Indicator schon durch wenig mehr als ein Äquivalent Base neutral. Um in größerer Konzentration arbeiten zu können, wurde die Säure zunächst in 2 Mol. $^n/_2$-Natronlauge gelöst und mit $^n/_2$-Salzsäure zurücktitriert.

Angewandt 1,1152 g reine Säure, gelöst in 25,62 ccm $^n/_2$-Natronlauge (2 Mol,). Die Lösung war stark alkalisch sowohl gegen Lackmus wie Curcuma und Phenolphthalein. Jetzt wurde zurücktitriert mit $^n/_2$-Salzsäure. Nach Zusatz von 12,4 ccm Säure war die Reaktion bei der Tüpfelprobe gegen Lackmus amphoter und nach weiteren 0,2 ccm Säure schon deutlich sauer. Mithin war zur Neutralisation 13,2 ccm $^n/_2$-Natronlauge nötig, während für 1 Mol. 12,81 ccm berechnet ist. Bei Anwendung von Phenolphthalein erforderte die Neutralisation erheblich größere Mengen von Alkali, etwa 23,5 $^n/_2$-Natronlauge und bei Tropäolin 25,6 ccm, also genau 2 Mol. Alkali.

Die Äthylisopropylmalonsäure ist also erheblich weniger sauer als die Malonsäure. Im übrigen ist längst bekannt[1]), daß der Eintritt der Propyl- und Isopropylgruppe in die Malonsäure das Leitvermögen erheblich verändert.

d,l-Äthylisopropyl-malonäthylestersäure,
$(C_2H_5)(C_3H_7)C(COOC_2H_5)COOH$.

10 g gepulverter Äthylisopropylmalonaminsäureäthylester werden mit 100 ccm reinem, feuchten Äther übergossen und unter Kühlen durch Eiswasser mit gasförmiger, salpetriger Säure behandelt, wobei man allmählich die Temperatur auf 20° steigen läßt. Wenn die anfangs sehr lebhafte Stickstoffentwicklung nachgelassen hat, gibt man tropfenweise unter Umschütteln noch 2 ccm Wasser zu, läßt noch $^1/_2$ Stunde stehen und ver-

[1]) H. G. Bethmann, Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 403 (1890) und W. B. Meldrum, Zentralbl. 1911 II, 668.

Digitized by Google

dampft den Äther unter vermindertem Druck. Das zurückbleibende Öl wird mit einer Lösung von Bicarbonat behandelt, wobei es sich fast vollständig löst. Zur Sicherheit wird noch ausgeäthert, dann die abgehobene, gelbbraune, wäßrige Flüssigkeit langsam in überschüssige, verdünnte Schwefelsäure, der 2 g Harnstoff und etwas Wasser zugesetzt ist, eingegossen. Das ausfallende Öl wird ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, dann verdampft und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Bei 19 mm ging die Hauptmenge bei 152° (korr.) über.

0,1075 g gaben 0,2347 CO_2 und 0,0890 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_4$ (202,14)	Gef.
C	59,37	59,54
H	8,97	9,26

$d_4^{22} = 1{,}0349$. Die Estersäure schmeckt und reagiert sauer und hat einen angenehmen, etwas an Fruchtäther erinnernden, aber säuerlichen Geruch. In heißem Wasser löst sie sich ziemlich schwer und fällt beim Erkalten ölig. In Alkohol, Äther, Aceton und Essigäther leicht löslich. Die ziemlich konzentrierte, mit Ammoniak neutralisierte Lösung gibt mit Silbernitrat und Calciumchlorid krystallinische Niederschläge.

d,l-Äthylisopropyl-malonmethylestersäure,
$(C_2H_5)(C_3H_7)C(COOCH_3)COOH$.

Sie wird aus dem entsprechenden Malonaminsäuremethylester auf die gleiche Art wie die Äthylestersäure gewonnen und hat vor dieser den Vorzug, daß sie leicht krystallisiert. Aus heißem Petroläther fällt sie bei guter Abkühlung in viereckigen, schiefwinkligen Täfelchen, die meist kugelig verwachsen sind. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz betrug ungefähr 80 Proz. d. Theorie.

0,1011 g gaben 0,2135 CO_2 und 0,0786 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{16}O_4$ (188,13)	Gef.
C	57,40	57,59
H	8,57	8,70

Digitized by Google

Die Säure schmilzt bei 43°. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem etwas leichter löslich und fällt beim Erkalten zunächst ölig. In Alkohol, Äther und Essigäther leicht löslich. Geschmack und Reaktion sauer. In Alkali, Bicarbonat und Ammoniak leicht löslich. Die konz. ammoniakalische Lösung gibt mit Calciumchlorid und Silbernitrat krystallinische Niederschläge. Das Silbersalz läßt sich aus heißem Wasser umkrystallisieren.

Wie schon erwähnt, ist uns die Rückverwandlung der Estersäure in die Äthylisopropylmalonaminsäure bisher nicht gelungen. Beim mehrtägigen Stehen der Lösung der Estersäure in überschüssigem, flüssigen Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur blieb sie unverändert, und beim 14stündigen Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak auf 100° fand eine tiefergehende Zersetzung statt, wobei ziemlich viel Ammoniumcarbonat entstand.

Neue Bildung des Äthylisopropyl-essigsäureamids.

Erhitzt man d,l-Äthylisopropylmalonaminsäure in einem Bade, so schmilzt sie gegen 118° unter regelmäßiger Kohlensäureentwicklung. Hält man zum Schluß die Temperatur $^1/_2$ Stunde auf etwa 130°, so ist die Zersetzung beendet und die Masse wieder erstarrt. Einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser genügt zur Reinigung. Die Ausbeute betrug 70 Proz. der angewandten Amidsäure oder 94 Proz. der Theorie.

0,1065 g (im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet) gaben 0,2545 CO_2 und 0,1133 H_2O.

0,1362 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 19° und 775 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{15}ON$ (129,13)	Gef.
C	65,05	65,17
H	11,71	11,9
N	10,85	10,85

Die Substanz schmolz bei 136° (korr.) und sublimierte bei höherer Temperatur in langen, dünnen Nadeln. Sie löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser und krystallisiert daraus beim Abkühlen rasch in dünnen, meist

Digitized by Google

büschelförmig vereinigten Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, etwas schwerer in Benzol, sehr schwer in Petroläther.

Offenbar ist sie identisch mit dem Amid, das Crossley und Le Sueur[1]) aus dem Chlorid der Äthylisopropylcyanessigsäure durch Ammoniak gewannen. Die geringe Differenz im Schmelzpunkt kommt um so weniger in Betracht, als die von C. u. L. S. angegebene Zahl 134—134,5° nicht korrigiert zu sein scheint.

Spaltung der d,l-Äthylisopropyl-malonaminsäure in die optisch-aktiven Komponenten.

70 g d,l-Säure wurden in 90 ccm warmem Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 153,5 g wasserhaltigem Chinin in 375 ccm Alkohol vermischt, mit 750 ccm Wasser verdünnt und die Flüssigkeit unter vermindertem Druck auf etwa 700 ccm eingeengt. Schon während der Operation schied sich das Chininsalz der d-Säure in flächenreichen Krystallen ab, deren Menge in 15 Stunden sehr zunahm (96 g). Diese wurden in 225 ccm heißem Alkohol gelöst und nach Zusatz von 300 ccm Wasser unter vermindertem Druck auf 400 ccm eingeengt. Dabei fand wieder Krystallisation statt. Nach $^1/_2$stündigem Stehen in Eis wurde filtriert. Erhalten 73 g. Diese Operation haben wir noch dreimal wiederholt, wobei das Drehungsvermögen der aus dem Salz isolierten freien Säure mikropolarimetrisch gefunden wurde: nach der zweiten Krystallisation +9,18°, nach der vierten +13,98°, nach der fünften + 14,25°. Weiteres Umkrystallisieren des Salzes erhöhte nicht mehr das Drehungsvermögen der Säure. Ausbeute bei der fünften Krystallisation 32 g Chininsalz; selbstverständlich läßt sie sich durch Verarbeitung der Mutterlaugen erhöhen. Das Salz bildet feine, lange Nadeln. Es wurde fein gepulvert, mit verdünnter Salzsäure zerlegt und die *d-Äthylisopropyl-malonaminsäure* ausgeäthert. Aus der nicht zu verdünnten

[1]) Journ. chem. Soc. 77, 94 (1900).

Digitized by Google

Ätherlösung fiel sie durch Petroläther in derben Nadeln, welche denselben Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt (116°) wie die inaktive Säure zeigten.

0,1576 g (im Vakuumexsiccator getrocknet) gaben 0,3190 CO_2 und 0,1230 H_2O

Ber. für $C_8H_{15}O_2N$ (173,13)		Gef.
C	55,45	55,2
H	8,73	8,73

Für die optische Bestimmung diente die alkoholische Lösung.

0,2206 g Substanz: 2,2187 g Lösung, mithin Prozentgehalt 10,06. d = 0,813. Drehung bei Natriumlicht und 22° im 1 dm-Rohr 1,18° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{22} = + 14{,}59°.$$

0,2151 g Substanz: 2,1145 g Lösung, mithin Prozentgehalt 10,196. d = 0,8135. Drehung bei Natriumlicht und 20° im 1 dm-Rohr 1,20° nach rechts. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = + 14{,}5°.$$

Die *l-Äthylisopropyl-malonaminsäure* befindet sich in den Mutterlaugen des Chininsalzes. Sie wird daraus durch Verdampfen des Alkohols, Übersättigen mit Salzsäure und Ausäthern gewonnen. Das aus der ersten Hauptmutterlauge des Chininsalzes isolierte Präparat zeigte in Alkohol $[\alpha]_D^{20} = - 6{,}5°$, enthielt also noch viel von dem optischen Antipoden. Zur Reinigung diente das Morphinsalz.

26,4 g des Präparates wurden deshalb in 100 ccm Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 46,25 g käuflichem Morphin in 450 ccm Alkohol vermischt, nach Zusatz von 450 ccm Wasser unter vermindertem Druck eingeengt, bis eine reichliche Krystallisation eintrat und nach dem Abkühlen auf 0° abgesaugt (50 g). Das Salz wurde wiederholt aus heißem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bis das Drehungsvermögen einer Probe der aus dem Salz abgeschiedenen Säure nicht mehr stieg.

0,1200 g gaben 0,2431 CO_2 und 0,0905 H_2O.

Ber. für $C_8H_{15}O_2N$ (173,13)		Gef.
C	55,45	55,25
H	8,73	8,44

Digitized by Google

Für die optische Bestimmung diente die alkoholische Lösung.

0,1772 g Substanz: 1,7717 g Lösung, mithin Prozentgehalt 10,002. d = 0,8136. Drehung im 1 dm-Rohr bei Natriumlicht und 22° 1,19° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{22} = -14{,}62°.$$

0,1777 g Substanz: 1,7697 g Lösung, mithin Prozentgehalt 9,959. d = 0,8192. Drehung im 1 dm-Rohr bei Natriumlicht und 17° 1,19° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{17} = -14{,}47°.$$

Die Säure zeigt im übrigen ganz das Verhalten der d-Verbindung. Da die Reinigung der beiden optischen Antipoden sowohl über das Chininsalz wie über das Morphinsalz zum gleichen Endresultat führte, so ist es wahrscheinlich, daß die Präparate optisch rein waren.

Derivate der d-Äthylisopropyl-malonaminsäure.

Wegen der schwierigen Beschaffung von ganz reinem aktiven Material haben wir für die Umwandlungen ein Präparat benutzt, das nur $[\alpha]_D^{20} = +13°$ zeigte und mithin ungefähr 5 Proz. des Antipoden enthielt. Wir bezeichnen diese Körper alle als d-Verbindungen, weil sie sich von der d-Säure ableiten.

d-Äthylisopropyl-malonaminsäure-methylester.

Er wurde mit Hilfe von Diazomethan genau so dargestellt wie der Racemkörper. Die Ausbeute betrug 85 Proz. der Theorie.

0,1184 g (im Vakuumexsiccator getrocknet) gaben 0,2503 CO_2 und 0,0989 H_2O.

Ber. für $C_9H_{17}O_3N$ (187,14)		Gef.
C	57,71	57,66
H	9,15	9,35

0,2023 g Substanz: 2,0503 g alkoholische Lösung, mithin Prozentgehalt 9,866. d = 0,8066. Drehung bei Natriumlicht und 20° im 1 dm-Rohr 0,157° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{20} = -1{,}97°.$$

0,1972 g Substanz: 1,8827 g Lösung, mithin Prozentgehalt 10,474. d = 0,8078. Drehung bei 22° im 1 dm-Rohr 0,171° nach links. Mithin

$$[\alpha]_D^{22} = -2{,}02°.$$

Digitized by Google

Der Ester schmilzt nach vorherigem Sintern bei 51—52°. Der Wert ist aber sicher etwas zu niedrig infolge der Anwesenheit kleiner Mengen des Antipoden, denn das entsprechende Derivat der l-Äthylisopropylmalonaminsäure aus optisch reinerem Material schmolz bei 53—54°.

d-Äthylisopropyl-malonmethylestersäure.

Sie wird aus dem vorhergehenden Malonaminester ebenfalls genau wie die racemische Säure, d. h. durch Einleiten von salpetriger Säure in die ätherische Lösung dargestellt. Zur Reinigung wurde sie bei 0,25 mm Druck destilliert. Das zähe Öl erstarrte zu feinen Nadeln, die bei 26° schmolzen.

I. 0,1299 g gaben 0,2715 CO_2 und 0,0999 H_2O.
II. 0,1286 g „ 0,2707 CO_2 „ 0,1000 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{16}O_4$ (188,13)	Gef. I	Gef. II
C	57,4	57,0	57,41
H	8,57	8,6	8,7

Der Schmelzpunkt ist auch hier wohl zu niedrig, weil die als Rohmaterial dienende Malonaminsäure optisch nicht ganz rein war.

Für die optische Untersuchung diente einerseits die alkoholische, andererseits die alkalische Lösung.

0,2078 g Substanz: 2,0856 g alkoholische Lösung, mithin Prozentgehalt 9,961. d = 0,8075. Drehung bei Natriumlicht und 22° im 1 dm-Rohr 0,148° nach rechts.

Mithin $[\alpha]_D^{22} = +1{,}84°$.

0,2066 g Substanz: 2,1145 g alkoholische Lösung, mithin Prozentgehalt 9,771. d = 0,8105. Drehung bei Natriumlicht und 22° im 1 dm-Rohr 0,146° nach rechts.

Mithin $[\alpha]_D^{22} = +1{,}84°$.

0,1935 g Substanz gelöst in 1,1736 g n-Kalilauge (1,08 Mol.): Gesamtgewicht der Lösung 2,0890 g. d = 1,037. Drehung bei Natriumlicht und 23° im 1 dm-Rohr 0,327° nach links.

Mithin $[\alpha]_D^{23} = -3{,}41°$.

Auch diese optischen Werte dürften aus den angeführten Gründen etwas zu niedrig sein, einmal weil

Digitized by Google

das angewandte Rohmaterial nicht ganz rein war, zweitens weil bei den verschiedenen Operationen eine teilweise Racemisierung eintreten kann. Für die naheliegende Reinigung der Säure über ihre Salze mit aktiven Basen war unser Material nicht ausreichend.

Auf den Versuch, die aktive Estersäure durch Ammoniak in Äthylisopropylmalonaminsäure zu verwandeln, haben wir nach den schlechten Erfahrungen bei dem Racemkörper verzichtet.

Derivate der l-Äthylisopropyl-malonaminsäure.

Für ihre Bereitung diente eine Säure von $[\alpha]_D^{17} = -13{,}92^0$, die also nur noch 2,5 Proz. des Antipoden enthielt.

l-Äthylisopropyl-malonamin-methylester.

Darstellung wie beim Racemkörper mit Diazomethan.

0,1541 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 17° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{17}O_3N$ (187,15)	Gef.
N	7,48	7,8

0,2016 g Substanz: 2,1340 g alkoholische Lösung, mithin Prozentgehalt 9,447. d = 0,8125. Drehung im 1 dm-Rohr bei 18° und Natriumlicht 0,161° nach rechts.

Mithin $[\alpha]_D^{18} = +2{,}09^0$.

0,1814 g Substanz: 1,8946 g alkoholische Lösung, mithin Prozentgehalt 9,575. d = 0,8113. Drehung im 1 dm-Rohr bei 19° und Natriumlicht 0,162° nach rechts.

Mithin $[\alpha]_D^{19} = +2{,}08^0$.

Das Drehungsvermögen war nur wenig größer, dagegen wurde der Schmelzpunkt bei 54°, also um 2° höher als bei dem Antipoden, gefunden.

l-Äthylisopropyl-malonmethylestersäure.

Darstellung wie bei der d-Säure.

0,1170 g bei 0,2 mm destillierte Substanz gaben 0,2457 CO_2 und 0,0875 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_9H_{16}O_4$ (188,13)	Gef.
C	57,4	57,27
H	8,57	8,37

0,1771 g Substanz: 1,8524 g alkoholische Lösung mithin Prozentgehalt 9,56. d = 0,8137. Drehung im 1 dm-Rohr bei 16° und Natriumlicht 0,15° nach links.

Mithin $[\alpha]_D^{16} = -1{,}93°$.

0,2189 g Substanz: 1,9081 g alkoholische Lösung, mithin Prozentgehalt 11,47. d = 0,8176. Drehung im 1 dm-Rohr bei 17° und Natriumlicht 0,176° nach links.

Mithin $[\alpha]_D^{17} = -1{,}88°$.

0,1818 g Substanz gelöst in 1,3422 g n-Kalilauge, Gesamtgewicht 1,8282 g. d = 1,039. Drehung im 1 dm-Rohr bei 18° und Natriumlicht 0,38° nach rechts.

Mithin $[\alpha]_D^{18} = +3{,}72°$.

Verwandlung der d-Äthylisopropyl-malonaminsäure in Äthylisopropyl-malonsäure.

Um höhere Temperatur zu vermeiden, haben wir die Reaktion nicht wie beim Racemkörper in wäßriger, sondern zuerst in feuchter ätherischer Lösung ausgeführt. 0,6 g der aktiven Amidsäure wurden in 8,5 ccm Äther gelöst. Die Flüssigkeit drehte im 1 dm-Rohr 0,54° nach rechts. Sie wurde nun mit 1 ccm Wasser versetzt und ein langsamer Strom gasförmiger salpetriger Säure unter Kühlung mit kaltem Wasser 1 Stunde eingeleitet, bis sie stark grünblau gefärbt war. Sie blieb $^1/_2$ Stunde in kaltem Wasser stehen und wurde dann durch Verdampfen unter geringem Druck vom Äther befreit. Der Rückstand war noch schwach aktiv und die abgepreßten Krystalle enthielten auch noch Stickstoff. Da die Reaktion offenbar noch nicht beendet war, wurde die ganze Masse wieder in 10 ccm Wasser gelöst, abermals bei 17° 1 Stunde salpetrige Säure eingeleitet, und dann wieder bei gewöhnlicher Temperatur unter geringem Druck eingedampft. *Sowohl die ausgeschiedenen Krystalle, die alle Eigenschaften der Äthylisopropylmalonsäure zeigten, wie auch die Mutterlauge waren optisch gänzlich inaktiv.*

Digitized by Google

Verwandlung der l-Äthylisopropyl-malonaminsäure in d,l-Äthylisopropyl-essigsäureamid.

Der Versuch wurde unternommen in der Hoffnung, ein aktives Essigsäurederivat zu erhalten. Aus diesem Grunde haben wir die Reaktion beschleunigt durch rasche Entfernung der Kohlensäure. 0,5 g aktive Malonaminsäure wurden in einem Bade von 120° unter 15—20 mm Druck 20 Minuten erhitzt. Der größte Teil des Äthylisopropylessigsäureamids war dabei sublimiert. Das Präparat zeigte in 10 prozentiger alkoholischer Lösung keine wahrnehmbare Drehung und besaß nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser denselben Schmelzpunkt, wie das aus inaktiver Äthylisopropylmalonaminsäure hergestellte (s. o.).

(Geschlossen den 24. Januar 1914.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google